JUGLON UND HYDROJUGLON.

HABILITATIONSSCHRIFT

ZUR ERLANGUNG DER

VENIA LEGENDI

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I/B.

VON

Dr. FRANZ MYLIUS

IM SOMMER 1885.

FREIBURG I. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0107

Inhalt.

Seite

Einleitung 5
Darstellung des Hydrojuglons 9
α-Hydrojuglon 11
Juglon aus Hydrojuglon 14
Acetyljuglon 17
Acetylverbindung aus α-Hydrojuglon 18
Benzoylverbindung aus α-Hydrojuglon 20
Uebergang des α-Hydrojuglons in β-Hydrojuglon 21
Bromderivat des β-Hydrojuglons 23
Uebergang des β-Hydrojuglons in α-Hydrojuglon und Juglon 24
β-Hydrojuglon aus Nussschalen 25
Triacetyl-β-Hydrojuglon 26
Tribenzoyl-β-Hydrojuglon 27
Identität der Säurederivate aus α- und β-Hydrojuglon . . 28
Ueber den Zustand des Hydrojuglons in den Organen der Pflanze 30
Giftigkeit des α-Hydrojuglons 35
Oxydirbarkeit des Juglons 37
Oxyjuglon 38
Benzoyloxyjuglon 41
Anilidojuglon 42
Dimethylamidojuglon 43
Constitution der Juglonverbindungen 46
Kalischmelze des Hydrojuglons 46
Reduction des Hydrojuglons 50
Schluss 59

Juglon und Hydrojuglon.

Einleitung.

Seit langer Zeit ist es bekannt, dass den grünen Fruchtschalen des Wallnussbaumes die Eigenschaft zukommt, die thierische Faser dauernd braun zu färben. Die Wallnüsse spielten daher in der Tuchfärberei bis vor einigen Jahren eine wichtige Rolle, namentlich in Frankreich.

Bereits Braconnot [1]) versuchte den färbenden Stoff der Wallnussschalen zu isoliren; die beschränkten Kenntnisse seiner Zeit brachten es jedoch mit sich, dass er einen Körper erhielt, der als ein Oxydationsproduct des färbenden Stoffs betrachtet werden muss. Ganz ähnlich erging es Buchner [2]), welcher zwei Stoffe gewann, die er als Juglanssäure und Juglansbraun unterschied; auch diese Körper sind Umwandlungsprodukte der ursprünglich in den Nussschalen vorhandenen Stoffe.

Vogel und Reischauer [3]) gelang es endlich, durch eine sehr sorgsam ausgeführte Untersuchung, aus unreifen Wallnussschalen eine gelbe schön krystallisirte Substanz zu erhalten, welcher alle Charactere eines einheitlichen Individuums zukommen und welche sie anfangs Nucin nannten. Im Verlauf ihrer Untersuchung erkannten sie bald die grosse Aehnlichkeit dieses Körpers

---

[1]) Braconnot, Ann. Chim. 74. 303.

[2]) Buchner, Repertorium 79. 355.

[3]) Vogel und Reischauer. N. Repertor. IV. 106—VII. 1.

mit dem Chinon und gaben nunmehr, um auch durch den Ausdruck an die Analogie zu erinnern, der Substanz den Namen Juglon (abgeleitet von dem Gattungsnamen Juglans). Auch Phipson [1]) erhielt diesen Stoff, anscheinend unabhängig von den genannten Forschern; er beschreibt ihn unter dem Namen Regianin. In einer späteren Untersuchung vermochte Reischauer [2]) das Juglon zu analysiren. Er stellte für dasselbe als wahrscheinlichsten Ausdruck die Formel $C_{18}H_{12}O_5$ auf, ohne jedoch Bürgschaft für ihre Richtigkeit zu übernehmen.

Das Juglon war nun wohl als chemisches Individuum anerkannt, allein es fehlte noch ein genaueres Studium seiner Eigenschaften und seiner Reactionsproducte, durch welches allein man hoffen durfte für die Verbindung den geeigneten Platz im System zu finden. Behufs der Lösung dieser Aufgabe habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Beschreibung den Gegenstand der folgenden Blätter bildet.

Wenn man die grüne Schale einer unreifen Wallnuss einige Minuten lang mit kaltem Wasser behandelt und den wässrigen Auszug mit Aether schüttelt, so färbt sich dieser intensiv gelb, und beim Verdunsten der ätherischen Schicht auf einem Uhrglase hinterbleibt ein Netzwerk gelber Krystallnadeln, welche das Juglon von Vogel und Reischauer darstellen. Diese Thatsache scheint im Widerspruch mit der Beobachtung der Entdecker zu stehen, dass das Juglon in Wasser unlöslich ist; der Widerspruch klärt sich aber auf, sowie man versucht eine grössere Menge des Körpers auf dem an-

[1]) Phipson, Cmpt. rend. LXIX. 1372.
[2]) Reischauer, Ber. D. Ch. Ges. X. 1542.

gedeuteten Wege darzustellen. Als die beschriebene Operation mit einem Kilogramm zerkleinerter Nussschalen vorgenommen wurde, trübte sich der anfangs klare Auszug augenscheinlich, und bei einer nothwendig gewordenen Filtration verstopften sich die Poren des Filters, dessen Aussenseite sich allmählich mit einem gelben Ueberzuge bekleidete; die mikroscopische Untersuchung ergab, dass er aus nichts anderem als aus krystallisirtem Juglon bestand.

Die Schnittfläche einer frischen Nussschale ist anfangs hellgrün; nach einigen Minuten ist sie gelb geworden, und auch hier vermag man sich mit Hilfe des Mikroscops zu überzeugen, dass man es mit krystallisirtem Juglon zu thun hat.

Diese Beobachtungen machten es mir sehr wahrscheinlich, dass das Juglon nicht als solches in der Pflanze vorhanden sei, sondern dass es seine Entstehung der oxydirenden Wirkung der Luft verdankt. Man kann in dem wässrigen Nussauszuge das Juglon auch durch andere Oxydationsmittel entstehen lassen: Ein Zusatz von Eisenchlorid z. B. erzeugte auf der Stelle einen gelben Niederschlag, welcher leicht abfiltrirt werden konnte. Der vollgiltige Beweis für meine Ansicht wurde aber erst erbracht, als es gelang, den juglonbildenden Stoff der Wallnussschalen zu isoliren.

Innerhalb einer nach oben geöffneten geräumigen Glasglocke, welche mit Kohlensäure gefüllt war, wurden 10 unreife Nüsse geschält; die Schalen wurden sogleich in ein wohl verschliessbares, mit ausgekochtem Wasser halb gefülltes Glas gebracht und in diesem, nachdem die Luft durch Kohlensäure verdrängt war, einige Stunden lang digerirt. Der fast farblose wässrige Auszug wurde darauf abgegossen und mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Schicht auf einem Uhrglase schnell verdunstet. Es hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Oel,

welches beim Reiben mit einem Glasstabe nach einigen Minuten vollkommen erstarrte. Der Körper war geruchlos und unterschied sich schon dadurch in bemerkenswerther Weise vom Juglon, dem der eigenthümliche Geruch der verletzten Nussschalen eigen ist. Mit Wasser erwärmt lieferte die Substanz auf dem Uhrglase eine blassgelbe Lösung, welche alsbald an der Luft den Geruch des Juglons annahm und welche auf Zusatz von Eisenchlorid einen starken Niederschlag von Juglon lieferte.

Durch diesen Versuch war die Gegenwart eines in Wasser und in Aether löslichen Körpers in den Nussschalen festgestellt, welcher an sich geruchlos (und anscheinend farblos) schon durch den Sauerstoff der Luft in Juglon übergeführt wird. Die Veränderlichkeit des Körpers liess es aber nicht angebracht erscheinen, denselben in grösserer Menge nach dem soeben beschriebenen Verfahren darzustellen, zumal dies umständliche Vorsichtsmassregeln nothwendig machte. Vielmehr hatte ich die Gewinnung des Juglons selbst im Auge, welches sich, wie bald beobachtet wurde, mit Leichtigkeit in den primären Körper zurück verwandeln lässt. Fügt man nämlich zu dem noch in der Flüssigkeit suspendirten durch Eisenchlorid hervorgerufenen Niederschlag von Juglon einen mässigen Ueberschuss von Zinnchlorür, so löst er sich nach wenigen Minuten auf, und der Lösung kann nun mit Hilfe von Aether das Reductionsproduct des Juglons entzogen werden; dasselbe erwies sich identisch mit dem in den Nüssen enthaltenen Körper. Ich glaubte nun den Schlüssel zu einer rationellen Darstellungsweise des Juglons gefunden zu haben und nicht mehr auf die umständliche Methode von Vogel und Reischauer zurückkommen zu müssen. Diese gaben folgende Vorschrift: Die zerkleinerten Nussschalen werden mit Aether erschöpft und der ätherische Auszug unter Umschütteln mit einer concentrirten Lösung von neutralem

Kupfernitrat versetzt bis sie blutroth erscheint. Man verdunstet die ätherische Schicht darauf in flachen Schalen und reinigt das zurückbleibende rohe Juglon durch vorsichtiges tagelang fortgesetztes Sublimiren bei 70° C.

Die Behandlung mit Kupfernitrat war von den genannten Forschern ganz empirisch aufgefunden und als ein Reinigungsmittel des Juglons empfohlen worden. Wie leicht ersichtlich ist, fungirt das Kupfersalz hier nicht als Reinigungsmittel, sondern als Oxydationsmittel, indem es das Juglon in der ätherischen Lösung erst erzeugt. Indem ich also diese Methode verliess, habe ich grössere Mengen von Juglon dadurch erhalten, dass ich den wässerigen Auszug der Schalen mit Eisenchlorid versetzte und den entstandenen Niederschlag abfiltrirte. Es zeigte sich jedoch, dass das so gewonnene Juglon keineswegs rein war; es besass eine braune Farbe und war in Aether nicht vollkommen löslich; bei der Sublimation dieses Productes wird zwar leicht reines Juglon gewonnen, aber die Menge desselben ist verschwindend klein, da der grösste Theil der Substanz verkohlt. Unter diesen Umständen schien es zweckmässig, wieder auf den so leicht oxydirbaren primären Bestandtheil der Nussschalen zurückzukommen. Einige vorläufige Versuche, bei denen es sich in erster Linie darum handelte, die Oxydation durch die Luft zu verhindern, haben den Erfolg gehabt, dass die Darstellung grösserer Mengen des Körpers ohne Schwierigkeit in nachstehender Weise gelingt.

Darstellung des Hydrojuglons.

Die von den unreifen Nüssen mit dem Messer befreiten grünen Schalen werden sogleich in einem Stein- oder Holzgefässe mit Wasser übergossen, welchem eine

nicht zu kleine Menge Salzsäure und Zinnchlorür zugefügt wurde. Die in den Schalen reichlich vorhandenen Kalksalze werden durch die Salzsäure gelöst und das Gewebe wird für die Flüssigkeit durchdringlich; nach 24 Stunden ist dasselbe so locker geworden, dass es sich mit einem Stabe leicht zerreissen lässt, und die Extraction ist beendigt. Das Zinnchlorür hat den Zweck, der Oxydation durch die Luft entgegenzuwirken; dieser Zweck wird in der vollkommensten Weise erreicht. Während ein dem Sauerstoff zugänglicher Nussschalenauszug fast schwarz erscheint, ist die hier von den Pflanzenresten ablaufende Flüssigkeit nahezu farblos, ohne Geruch. Eine Filtration ist nicht nothwendig. Es folgt nun eine zweimalige Ausschüttelung mit Aether; eine dritte verlohnt nicht mehr der Mühe, obwohl noch eine kleine Menge der Substanz aufgenommen wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers gewinnt man ein bräunliches Oel, welches, in flachen Schalen von den letzten Antheilen des flüchtigen Lösungsmittels befreit, zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Die Ausbeute, welche man von diesem Product aus den Nüssen erhält, ist nicht gross; aus 3 Centnern im Juli gesammelter Nüsse wurden auf die beschriebene Weise gegen 120 Gramm des Rohproductes gewonnen, welches nun erst gereinigt werden muss.

Zur Reinigung des Hydrojuglons habe ich es vortheilhaft gefunden, das Rohproduct mit grossen Mengen Wasser, dem etwas Zinnchlorür zugefügt worden war, auszukochen. Eine harzige Masse bleibt bei dieser Behandlung als Verunreinigung zurück. Ist das Filtrat concentrirt genug, so setzt sich beim Erkalten das Hydrojuglon in Gestalt gelblich gefärbter glänzender Blättchen an der Wandung des Gefässes ab; verdünntere Lösungen werden mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Schicht wird verdunstet. Der so gereinigte Körper

enthält noch etwas gelben Farbstoff. Um ihn davon zu befreien, löst man ihn in einer ganz geringen Menge Aether und versetzt die Lösung mit Chloroform; das Hydrojuglon scheidet sich dabei in Gestalt farbloser Nadeln aus, welche mit Chloroform gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Auf die erhaltene Chloroform-Mutterlauge werde ich weiter unten nochmals zurückkommen. Sollte auch jetzt noch etwas Farbstoff in den ausgeschiedenen Krystallen vorhanden sein, so empfiehlt es sich, dieselben nochmals in Aether zu lösen, nun aber als Fällungsmittel Petroleumäther zu benützen, welcher die Verunreinigungen zuerst niederschlägt. Filtrirt man diese ab, so wird durch einen weitern Zusatz von Petroleumäther reines Hydrojuglon gefällt.

α-Hydrojuglon.

Der auf die beschriebene Art gewonnene Körper stellt eine einheitliche Verbindung dar. Es sind farblose Blättchen (aus Wasser) oder Nadeln, welche bei 168 bis 170° C. ohne wesentliche Zersetzung geschmolzen werden können (an der Luft färbt sich die schmelzende Masse braun). Wenn die Krystalle noch mit Farbstoff verunreinigt sind, so wird der Schmelzpunct um einige Grade zu niedrig gefunden. Das Hydrojuglon löst sich in ungefähr 200 Theilen Wasser von 25° C., sehr leicht in Alkohol, in Aether und in Eisessig; es ist ganz unlöslich in Chloroform, fast unlöslich in Benzol und in Petroleumäther. Bei vorsichtigem Eintragen in conc. Schwefelsäure liefert es eine gelb gefärbte Lösung, aus welcher es durch Zusatz von Wasser wieder unverändert niedergeschlagen wird. Beim Aufbewahren an der Luft färbt sich das Hydrojuglon mit der Zeit oberflächlich

graugrün, ohne dass es eine wesentliche Zersetzung erleidet. Eine wässrige Lösung entwickelt bei Luftzutritt sofort den Geruch nach Juglon, welches, indem es sich bildet, die Flüssigkeit schnell trübt. Uebergiesst man das Hydrojuglon mit Natronlauge in einer Wasserstoffatmosphäre, so erhält man eine gelbe Lösung, aus der durch Säuren die ursprüngliche Verbindung wieder in Freiheit gesetzt wird. Bei Luftzutritt färbt sich die alkalische Lösung augenblicklich violett, indem Juglon gebildet wird. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung lieferte folgende Werthe:

1.	S = 0,2286 g.		
	CO_2 = 0,5765 „	C = 68.74	pCt.
	H_2O = 0,0982 „	H = 4.77	„
2.	S = 0,2200 g.		
	CO_2 = 0,5535 „	C = 68.61	pCt.
	H_2O = 0,0945 „	H = 4.77	„
3.	S = 0,2305 g.		
	CO_2 = 0,5758 „	C = 68.12	pCt.
	H_2O = 0,0950 „	H = 4.58	„
4.	S = 0,2154 g.		
	CO_2 = 0,5332 „	C = 67.51	pCt.
	H_2O = 0,0905 „	H = 4.66	„
5.	S = 0,2042 g.		
	CO_2 = 0,5030 „	C = 67.22	pCt.
	H_2O = 0,0865 „	H = 4.70	„

Als Mittel dieser Analysen [1]) ergiebt sich

[1]) Diese Substanz ist ungemein schwer verbrennlich; das Rohr wird mit einer glänzenden Kohle ausgekleidet, welche auch bei Anwendung von Bleichromat erst in der stärksten Hitze verbrennt. Ich habe darum einige Analysen im Sauerstoffstrom ausgeführt (1 u. 2), bin davon aber bald zurückgekommen; die späteren Analysen wurden mit Bleichromat ausgeführt.

C = 68,04 pCt.
H = 4,69 „
O = 27,27 „

Werden die dazu gehörigen Atomverhältnisszahlen

C 5,66 .
H 4,69
O 1,70

umgerechnet, indem man den Sauerstoff zur Einheit wählt, so erhält man als Ausdruck für die Zusammensetzung des Hydrojuglons die Formeln

	C 3,33	H 2,75	O.
oder	C 6,66	H 5,50	O_2.
oder	C 9,99	H 8,25	O_3.
oder	C 13,32	H 11,00	O_4.
oder	C 16,65	H 13,75	O_5 etc.

Da nach den Beobachtungen von Reischauer und Vogel das Juglon ein Chinon ist, so war es von vornherein wahrscheinlich, dass das Hydrojuglon zu ihm in demselben Verhältniss stehe wie das Hydrochinon zum gewöhnlichen Chinon, d. h. dass die analysirte Verbindung um 2 Atome Wasserstoff reicher sei als das Juglon. Reischauer hat für das Juglon die Formel $C_{18}H_{12}O_5$ aufgestellt; wenn diese Zusammensetzung richtig ist, so würde dem dazugehörigen Hydrojuglon die Formel $C_{18}H_{14}O_5$ zukommen. Aus der Zusammenstellung meiner analytischen Daten ergiebt sich aber, dass das Hydrojuglon auf 5 Atome Sauerstoff nur etwa 16,65 Atome Kohlenstoff enthält. Die von Reischauer für das Juglon aufgestellte Formel schien somit wenig begründet. Es lag vielmehr sehr viel näher, die Formel $C_{10}H_8O_3$ für das Hydrojuglon anzunehmen, welche von den gefundenen Atomverhältnissen fast gar nicht abweicht. Die gefundenen analytischen Werthe sind mit denjenigen, welche

sich aus der neuen Formel berechnen, im Folgenden zusammengestellt:

	Theorie.			Versuch.				
				I.	II.	III.	IV.	V.
C_{10}	120	68.18	pCt.	68.74	68.61	68.12	67.51	67.22
H_8	8	4.55	„	4.77	4.77	4.58	4.16	4.70
O_3	48	27.27	„	—	—	—	—	—
	176	100.00						

Das Juglon wäre dann $C_8H_6O_3$, und dies ist die Formel, welche A. Bernthsen [1]) aus theoretischen Gründen für das Juglon aufgestellt und mit den Analysen von Reischauer in Uebereinstimmung gefunden hat.

Das Hydrojuglon entspricht in der That dem Ausdruck $C_{10}H_8O_3$, wie ich dies in einer vorläufigen Notiz [2]) vor einigen Monaten betont habe. Die Begründung dieser Formel liegt einerseits in dem Umstande, dass sich stickstoffhaltige Verbindungen aus dem Körper herstellen lassen (siehe weiter unten) in denen sich das Stickstoffatom zur Anzahl der Kohlenstoffatome des Juglonkerns nachweisbar wie 1 : 10 verhält, andererseits in der von Bernthsen [3]) gemachten Beobachtung, dass das Juglon durch Reduction in Naphtalin übergeht, drittens in der Zusammensetzung der von Reischauer analysirten Kupferverbindung des Juglons.

Juglon aus Hydrojuglon.

Das Hydrojuglon ist so ausserordentlich leicht oxydirbar, dass man es nicht in wässerige Lösung bringen

[1]) A. Bernthsen. Ber. d. D. Ch. Ges. XVII. 1945.
[2]) F. Mylius Ber. d. D. Ch. Ges. XVII. 2411.
[3]) loco cit.

kann, ohne dass es zum Theil in Juglon übergeführt wird. Bemerkenswerth ist dabei, dass das Juglon, welches sich durch Oxydation an der Luft bildet, durchaus kein reiner Körper ist; eine anfangs farblose Lösung von Hydrojuglon färbt sich schon nach wenigen Minuten von der Oberfläche aus braun, indem sich ein dunkler Niederschlag absetzt. Dem Niederschlage kann mit Hilfe von Aether das Juglon entzogen werden, der Rest ist eine amorphe schwarzgrüne Substanz, welche in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist und nicht näher untersucht wurde. Dieser Körper ist es, welcher die Hauptverunreinigung des Hydrojuglons darstellt. In nahezu reinem Zustande erhält man dagegen das Juglon, wenn man Eisenchlorid zur Oxydation anwendet. Es wird dadurch aus einer kalten Lösung des Hydrojuglons in Gestalt haarfeiner gelb gefärbter Nadeln niedergeschlagen, welche mit Wasser zu waschen und über Schwefelsäure zu trocknen sind. Auch Kaliumchromat in saurer Lösung, verdünnte Salpetersäure beim Erwärmen, Bromwasser, Chlorwasser und andere Oxydationsmittel führen das Hydrojuglon in Juglon über. Die Reinigung des Juglons geschieht am zweckmässigsten durch Behandlung mit Petroleumäther in der Hitze; die Verunreinigungen bleiben dabei als dunkle Flocken ungelöst zurück, und aus dem gelben Filtrat scheidet sich beim Erkalten das reine Juglon in Gestalt ansehnlicher orangegelb gefärbter Nadeln aus. Der so dargestellte Körper schmilzt zwischen 140 und 150° C.; er zersetzt sich jedoch beim Erhitzen im Capillarrohr allmählich, indem er sich schwärzt, und so ist der Schmelzpunkt nicht genau bestimmbar.

Das Juglon löst sich sehr leicht in Chloroform, in Eisessig und in Benzol, weniger leicht in Alkohol, in Aether und in Aceton, schwer in kaltem Petroleumäther; in Wasser ist es fast unlöslich, jedoch lässt es sich in kleinen Mengen auch aus heissem Wasser umkrystallisi-

ren; das Färbevermögen des Juglons ist bedeutend, seine Lösung erscheint in 10 cm. hoher Schicht noch gelb gefärbt bei einem Gehalt von 8 Millionen zu 1. Bei 60—70° C. getrocknet lieferte es Zahlen, welche mit den für die Formel $C_{10}H_6O_3$ geforderten übereinstimmen.

1. S = 0,2284
   CO_2 = 0,5787
   H_2O = 0,0831

2. S = 0,2764
   CO_2 = 0,6942
   H_2O = 0,0898.

	Theorie:		Versuch:		
			I.	II.	
C_{10}	120	68.96	69.10	68.46	pCt.
H_6	6	3.45	4.04	3.65	„
O_3	48	27.59	—	—	
	174	100.00.			

In der äusseren Erscheinung verhält sich das Juglon wie ein Chinon; mit conc. Schwefelsäure liefert es eine kirschrothe Lösung, welche auf Zusatz von Wasser gelb wird unter Ausscheidung der ursprünglichen Verbindung; es besitzt einen durchdringenden Geruch und einen brennenden Geschmack; in dünner Schicht auf mässige Temperatur erhitzt sublimirt es ohne Zersetzung, beim schnellen Erhitzen verkohlt es grösstentheils. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, während der Operation aber zersetzbar.

Das Juglon ist ein Phenol. Es löst sich leicht in verdünntem Alkali und in Ammoniak mit prächtig violetter Farbe, die nach kurzer Zeit an der Luft in rothbraun übergeht. Aus einer frisch bereiteten Lösung kann das Juglon durch Zusatz einer Säure unverändert abgeschieden werden. Krystallisirbare Salze habe ich nicht erhalten können mit Ausnahme einer Kupferverbindung, welche schon von Reischauer und Vogel beschrieben und analysirt worden ist. Man gewinnt sie

in Gestalt dunkelvioletter schiefwinkliger Prismen beim Vermischen einer alkoholischen Juglonlösung mit einer Lösung von Kupferacetat. In Uebereinstimmung mit den genannten Chemikern erhielt ich bei ihrer Analyse 15,8 pCt. Kupfer; daraus geht hervor, dass in dem Juglon das Wasserstoffatom eines Hydroxyls durch Kupfer ersetzt ist. Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht dem Ausdruck $(C_{10}H_5O_3)_2Cu$.

		Theorie:	Versuch: I.	II.
C_{20}	240	58.62	57.79	— pCt.
H_{10}	10	2.45	2.89	— „
O_6	96	23.45	—	— „
Cu	63.4	15.48	—	15.80 „
	409.4	100.00		

1. S = 0,2348 g.
   CO_2 = 0.4975 „ C = 57.79 pCt.
   H_2O = 0,0611 „ H = 2.89 „
2. S = 0,2428 g.
   CuO = 0,0468 „ Cu = 15.80 pCt.

Die Verbindung ist nur schwierig in ganz reinem Zustande zu gewinnen, da sich leicht Oxyde des Kupfers mit niederschlagen. Der Ausfall der Analyse spricht dafür, dass dies auch im vorliegenden Falle geschehen sei.

Acetyljuglon.

Dass das Juglon nur ein Hydroxyl besitzt, geht zudem aus einer wohl definirten Acetylverbindung hervor, welche man leicht durch Digestion des Juglons mit Essigsäureanhydrid erhält. Es sind glänzende gelblich gefärbte

Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 153—154° C.; Bernthsen und Semper [1]) haben sich mit dieser Verbindung näher beschäftigt und sie, wie das Juglon selbst, eingehend beschrieben; es möge darum nur bemerkt werden, dass sie nach den Analysen von Bernthsen und Semper, sowie nach den meinigen die Zusammensetzung $C_{10}H_5O_2(OC_2H_3O)$ besitzt.

Die alkoholische Lösung des Juglons wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt; durch concentrirte Eisenchloridlösung wird das Juglon mit derselben Farbe reichlich gelöst.

Acetylverbindung aus α-Hydrojuglon.

Da die beiden Wasserstoffatome, welche ein Hydrochinon mehr enthält als ein Chinon, in Form von Hydroxylen vorhanden sind, so muss das Hydrojuglon drei Hydroxyle im Molecul besitzen. Bei der hervorragenden Neigung dieser Verbindung, sich zu oxydiren, würde der Nachweis der Tribasicität durch die Analyse ihrer Salze ausserordentlich schwierig gewesen sein. Man erhält allerdings in den Lösungen des Hydrojuglons Niederschläge mit den Metallsalzen, z. B. ein gelbes unlösliches amorphes Bleisalz bei Anwendung von Bleiacetat, allein diese Niederschläge werden schon während der Fällung mit Juglon und dessen Salzen verunreinigt. Es war daher sehr willkommen, dass sich das Hydrojuglon leicht in eine Acetylverbindung überführen lässt, deren Analyse das oben Gesagte bestätigen konnte. Eine einstündige Digestion des Hydrojuglons mit Essigsäureanhydrid in der Siedehitze führte zur Darstellung desselben. Wird

[1]) Bernthsen und Semper, Ber. D. Ch. Ges. XVIII. 203.

nach Vollendung der Reaction die Mischung auf dem Wasserbade von den flüchtigen Stoffen durch Abdampfen befreit, so hinterbleibt das Acetylhydrojuglon im unreinen Zustande. Es lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol leicht von einem harzigen Nebenproducte befreien und stellt dann farblose rhombische Prismen dar, welche bei 129—130° C. schmelzen und sich ohne Zersetzung verflüchtigen lassen. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab, dass drei Hydroxyle in das Molecul des Hydrojuglons eingetreten sind.

S	= 0,2775 g.	
CO_2	= 0,6475 „	C = 63.63 pCt.
H_2O	= 0,1160 „	H = 4.64 „

Die Verbindung $C_{10}H_5O_3(C_2H_3O)_3 = C_{16}H_{14}O_6$ entspricht den folgenden Werthen:

	Theorie:		Versuch:
C_{16}	192	63.57	63.63 pCt.
H_{14}	14	4.64	4.64 „
O_6	96	31.79	— „
	302	100.00	

Das Triacetylhydrojuglon ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig; unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Laugen; mit Alkali längere Zeit in Berührung wird es jedoch unter eintretender Violettfärbung langsam gelöst, indem die Acetylgruppen abgespalten und das Phenol gebildet wird, welches an der Luft sogleich in Juglon übergeht. Ganz ähnlich verhalten sich stärkere Säuren, namentlich conc. Schwefelsäure. Mit Eisenchlorid giebt die Acetylverbinduug des Hydrojuglons in alkoholischer Lösung weder eine Färbung noch einen Niederschlag.

Benzoylverbindung aus α-Hydrojuglon.

Eine der soeben beschriebenen Acetylverbindung entsprechende Benzoylverbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_5O_3(C_7H_5O)_3$ wird erhalten, wenn das Hydrojuglon mit einem Ueberschuss von Benzoesäureanhydrid einige Zeit auf etwa 150° C. erhitzt wird. Fügt man zu dem Reactionsproduct, so lange es noch flüssig ist, etwas Alkohol, so fällt die erzeugte Benzoylverbindung als sandiges Pulver in fast reinem Zustande nieder. Die Substanz ist in Alkohol, Eisessig und Petroleumäther sehr schwer löslich; leichter in Benzol, unlöslich in Wasser. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man farblose glänzende Nadeln vom Schmelzpunct 228—229° C., welche zwischen Uhrgläsern erhitzt ohne Zersetzung sublimirt werden können. Das Benzoylhydrojuglon kann mit Natronlauge in der Kälte beliebig lange digerirt werden, ohne dass es sicht zersetzt. Erwärmt man aber das Gemisch unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol, so findet auch hier eine Verseifung in Benzoësäure und das Phenol statt. Die Analyse ergab:

S	= 0,2494 g.		
CO_2	= 0.6977 „	C = 76.29 pCt.	
H_2O	= 0.0955 „	H = 4.25 „	

	Theorie:		Versuch:
C_{31}	372	76.23	76.29 pCt.
H_{20}	20	4.09	4.25 „
O_6	96	19.68	— „
	488	100.00	

Uebergang des α-Hydrojuglons in β-Hydrojuglon.

Wenn man das Hydrojuglon über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt (am besten in einer Wasserstoffatmosphäre), so destillirt es, indem ein Theil zersetzt wird, bei einer jenseits 300° C. liegenden Temperatur über. Das Destillat erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichen Krystallmasse. Schon eine flüchtige Prüfung zeigt, dass man es hier nicht mehr mit dem ursprünglichen Körper zu thun hat. Während das Hydrojuglon schon mit der kleinsten Menge Aether oder Alkohol zerfliesst, ist das Destillationsproduct in kaltem Alkohol schwer löslich. Aus diesem Mittel umkrystallisirt, erhält man es in farblosen silberglänzenden dünnen sechsseitigen Tafeln oder flachen Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 96—97° C. besitzen. Die Analyse ergab, dass die Verbindung mit dem Hydrojuglon die gleiche Zusammensetzung besitzt; das Trocknen geschah bei 60—70° C.

1. S = 0,2448 g.
   CO_2 = 0,6100 „ C = 67.95 pCt.
   H_2O = 0,1026 „ H = 4.65 „
2. S = 0,2309 g.
   CO_2 = 0,5725 „ C = 67,62 „
   H_2O = 0,0943 „ H = 4,53 „

Dem entspricht:

	Theorie:		Versuch: I.	Versuch: II.	
C_{10}	120	68.18	67.95	67.62	pCt.
H_8	8	4.55	4.65	4.53	„
O_3	48	27.27	—	—	„
	176	100.00			

Die neue Verbindung, welcher ich gleich dem Hydrojuglon die Formel $C_{10}H_8O_3$ beilege, ist ein Phenol wie dieses. Es ist in conc. Natronlauge unlöslich, löst sich aber in verdünnten Alkalien wie in Alkalicarbonaten und in Ammoniac leicht auf und zwar mit gelber Farbe; nach einiger Zeit färbt sich jedoch die Lösung an der Luft violett. Aus diesen Lösungen, so lange sie noch gelb sind, wird die Verbindung durch Säure unverändert gefällt. Wegen ihrer Isomerie mit dem Hydrojuglon, und ihrer Entstehung daraus, habe ich der Substanz bis auf Weiteres den Namen β-Hydrojuglon gegeben, während ich das Reductionsproduct des Juglons als α-Verbindung bezeichne. Es wurde schon angegeben, dass die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Körper dem Alkohol gegenüber wesentlich verschieden seien; auch anderen Lösungsmitteln gegenüber sind sie es. Während das α-Hydrojuglon in Chloroform und Benzol so gut wie unlöslich ist, löst sich die β-Verbindung darin mit der grössten Leichtigkeit; während das α-Hydrojuglon von 200 Theilen Wasser aufgenommen wird, erfordert die β-Verbindung 900—1000 Theile. 16,5 cc. einer gesättigten Lösung von 25° C. gaben nämlich an Aether ab 0,0175 g; daraus berechnet sich die Löslichkeit wie 1 : 943. Wird die wässerige Lösung erhitzt, so verflüchtigt sich das β-Hydrojuglon mit den Wasserdämpfen und verbreitet dabei einen nicht unangenehmen süsslichen Geruch. Beim vorsichtigen Eintragen in conc. Schwefelsäure wird die Verbindung zu einer gelben Flüssigkeit gelöst und aus der erhaltenen Lösung auf Zusatz von Wasser wiederum gefällt. Erwärmt man jedoch die schwefelsaure Lösung, so schwärzt sie sich sogleich unter Austritt von schwefliger Säure.

Wenn schon das geschilderte Verhalten gegen Lösungsmittel die Verschiedenheit der Verbindung von dem α-Hydrojuglon ausser Zweifel setzt, so erscheint diese

noch auffälliger, wenn das Verhalten gegen Oxydationsmittel in Frage kommt. Während das α-Hydrojuglon in wässriger Lösung Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und in das Juglon übergeht, sind die Lösungen des β-Hydrojuglons (wenn sie nicht alkalisch sind) vollkommen luftbeständig. Ein Zusatz von Eisenchlorid zur Lösung in verdünntem Alkohol oder in Wasser ruft keinen Niederschlag von Juglon, sondern eine blutrothe Färbung hervor, eine Reaction, die bei Phenolen mehrfach beobachtet worden ist.

Millon's Reagens wird durch die α-Verbindung wie durch die β-Verbindung gelb gefärbt.

Bromderivat des β-Hydrojuglons.

Auch andere Oxydationsmittel erzeugen aus dem β-Hydrojuglon kein Juglon; Bromwasser ruft auch in den verdünntesten Lösungen der Verbindung eine Trübung hervor; nimmt man die Fällung in einer wässrig alkoholischen Mischung vor, so erhält man eine Ausscheidung fast farbloser Nadeln, welche eine Bromverbindung des β-Hydrojuglons darstellen. Es ist mir noch nicht gelungen, diese Substanz in einem für die Analyse genügenden Grade der Reinheit zu gewinnen; sie ist ungemein leicht zersetzlich; es geschieht schon zum Theil beim Umkrystallisiren aus Alkohol; beim Erwärmen auf 100° C. färbt sie sich schwarz und verkohlt in höherer Temperatur.

Uebergang des β-Hydrojuglons in α-Hydrojuglon und Juglon.

Da das α-Hydrojuglon durch einen so einfachen Process, wie es die Destillation ist, in die isomere β-Verbindung übergeht, so war die Frage nahegelegt, ob denn die β-Verbindung nicht auch im Stande sei sich wieder in die α-Verbindung zu verwandeln. Die Violettfärbung der gelben Lösung des β-Hydrojuglons in Alkali unter dem Einfluss der Luft scheint anzudeuten, dass Juglon entstanden sei. Da sich dies, wie im Vorhergehenden besprochen worden ist, durch Oxydation der β-Verbindung nicht bildet, so konnte durch die Einwirkung des Alkali zunächst eine Umwandlung in die α-Verbindung erfolgt sein. Ich habe mir keine Mühe gegeben dies festzustellen, da es sich bald zeigte, dass der Uebergang in s a u r e r Lösung thatsächlich stattfindet. Das β-Hydrojuglon kann, in verdünntem Alkohol gelöst, mit Salzsäure zum Sieden erhitzt werden, ohne dass es sich verändert. Nach längerem Kochen bemerkt man jedoch auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer Probe der Flüssigkeit das Auftreten eines gelben Niederschlages; zugleich entwickelt sich der so characteristische Geruch des Juglons. Setzt man die Digestion mit Salzsäure mehrere Stunden lang fort und schüttelt aus der erkalteten Lösung das Phenol mit Aether aus, so findet man, dass es zum grössten Theil aus α-Hydrojuglon besteht. Um es von dem noch unveränderten β-Hydrojuglon zu trennen, braucht man es nur im gepulverten Zustande mit Chloroform zu behandeln, worin die α-Verbindung unlöslich ist.

Das durch Umwandlung der β-Verbindung beim Kochen mit Salzsäure entstandene α-Hydrojuglon verhält

sich in jeder Beziehung wie das direct aus den Nüssen dargestellte; es oxydirt sich schon an der Luft mit derselben Begierde wie dieses zu Juglon und schmilzt jenseits 160° C.

Der Uebergang des β-Hydrojuglons in die α-Verbindung erfolgt bedeutend schneller, wenn zugleich Gelegenheit zur Oxydation gegeben ist. Man erhält dann freilich an Stelle des α-Hydrojuglons sogleich das Juglon. Eine alkoholisch salzsaure Lösung des β-Hydrojuglons, nur wenige Minuten lang mit Eisenchlorid erhitzt, scheidet beim Erkalten die gelben Nadeln des Chinons aus, das in jeder Beziehung sich verhält wie das Juglon, welches bei der Oxydation des α-Hydrojuglons entsteht. Nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther wurde es analysirt: 0,215 g. lieferten 0,5375 g. Kohlensäure und 0,075 g. Wasser. Dies entspricht 68,12 pCt. Kohlenstoff und 3,87 pCt. Wasserstoff; das Juglon verlangt 68,96 pCt. C und 3,44 pCt. H.

β-Hydrojuglon aus Nussschalen.

Bei der nahen Verwandtschaft der beiden Hydrojuglone mit einander schien es nicht ausgeschlossen, dass neben dem α-Hydrojuglon, dessen Darstellung oben beschrieben wurde, auch das β-Hydrojuglon in den Nüssen enthalten sei. War dies der Fall, so musste es sich in dem rohen Phenol befinden, welches durch Ausschütteln mit Aether aus dem sauren Nussauszuge isolirt wurde. Bei der Behandlung mit Chloroform zur Reindarstellung des α-Hydrojuglons musste es bei seiner Leichtlöslichkeit im genannten Lösungsmittel in die Mutterlauge übergehen.

Diese Muthmassung hat sich bestätigt, auch das β-Hydrojuglon ist ein Bestandtheil der Nussschalen.

Verdunstet man nämlich den Seite 11 erwähnten Chloroformauszug des rohen Phenols, so hinterbleibt ein bräunlich gefärbtes Oel, welches auf Zusatz von wenig Alkohol zu einem Brei farbloser Blättchen erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigen sie den Schmelzpunkt 96—97° C. und verhalten sich in jeder Beziehung wie das durch Destillation der α-Verbindung gewonnene β-Hydrojuglon.

0,2285 g. gaben bei der Verbrennung 0,5644 g. Kohlensäure und 0,0947 g. Wasser, entsprechend 67,37 pCt. Kohlenstoff und 4,60 pCt. Wasserstoff. Die Formel $C_{10}H_8O_3$ verlangt 68,18 pCt. C. und 4,54 pCt. H.

Wie das α-Hydrojuglon ist auch das β-Hydrojuglon ein dreibasisches Phenol. Die Metallsalze habe ich nicht in dem Zustande der Reinheit gewinnen können, welcher für die Analyse nothwendig ist. Das Bleisalz, Kupfersalz, Silbersalz, sind gelb gefärbte unlösliche Niederschläge; die Salze der Alkalien sind zu löslich, als dass ihre Isolirung gelänge, ganz abgesehen von der Schwierigkeit, den Sauerstoff der Luft fern zu halten. So musste ich mich auch hier begnügen, die Basicität durch die Analyse der Säurederivate zu ermitteln, welche man mühelos aus der Verbindung erhält.

Triacetyl-β-Hydrojuglon.

Befreit man das Product der halbstündigen Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf β-Hydrojuglon durch Abdampfen von den flüchtigen Bestandtheilen, so erhält man die Acetylverbindung, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol die Gestalt farbloser Prismen annimmt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 129—130° C. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung ergab die

Uebereinstimmung der gefundenen Werthe mit denjenigen, welche sich aus der Formel $C_{16}H_{14}O_6 = C_{10}H_5O_3(C_2H_3O)_3$ berechnen.

1. S = 0,2087 g.
   CO_2 = 0,4860 „ C = 63,51 pCt.
   H_2O = 0,0960 „ H = 5,11 „
2. S = 0,2485 g.
   CO_2 = 0,5750 „ C = 63,10 pCt.
   H_2O = 0,1060 „ H = 4,73 „

	Theorie:		Versuch:		
			I.	II.	
C_{16}	192	63,57	63,51	63,10	pCt.
H_{14}	14	4,64	5,11	4,73	„
O_6	96	31,79	—	—	„
	302	100,00			

Das Triacetyl-β-Hydrojuglon ist in Wasser unlöslich; es löst sich leicht in warmem Alkohol, Aether, Eisessig. Dass es kein freies Hydroxyl mehr besitzt, geht aus seiner Unlöslichkeit in Alkalien hervor. Bei längerer Berührung damit werden die Acetylgruppen abgespalten und es entsteht wieder das Phenol, welches sich an der Luft oxydirt; die Violettfärbung der Flüssigkeit deutet dies an. Die Acetylverbindung sublimirt unzersetzt.

Tribenzoyl-β-Hydrojuglon.

Man braucht nur das β-Hydrojuglon mit Benzoësäureanhydrid einige Minuten lang auf etwa 150° C. zu erhitzen, um diese Verbindung zu erzeugen. Behandelt man die Mischung mit Alkohol, so wird das Tribenzoyl-β-Hydrojuglon als körniges Pulver niedergeschlagen. Der

Körper lässt sich aus Alkohol oder Eisessig, worin er sehr schwer löslich ist, umkrystallisiren und bildet dann kleine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 228—229° C., welche unzersetzt sublimirbar sind. Die Zusammensetzung der Verbindung ist $C_{31}H_{20}O_6 = C_{10}H_5O_3(C_7H_5O)_3$:

S = 0,2185 g.
CO_2 = 0,6105 „ C = 76.20 pCt.
H_2O = 0,0835 „ H = 4.24 „

	Theorie:		Versuch:
C_{31}	372	76.23	76.20 pCt.
H_{20}	20	4.09	4.24 „
O_6	96	19.68	— „
	190	100.00	

Identität der Säurederivate aus α- und β-Hydrojuglon.

Vergleicht man die soeben beschriebenen Säurederivate des β-Hydrojuglons mit den entsprechenden Verbindungen des α-Hydrojuglons, so gelangt man zu dem merkwürdigen Ergebniss, dass sie mit diesem identisch sind. Die Krystallform, die Löslichkeitsverhältnisse, die Art der Zersetzung, endlich der Schmelzpunkt 129—130° C. gelten sowohl für die Acetylverbindung aus dem α-Phenol wie für die aus dem β-Phenol; ich habe keine Eigenschaft auffinden können, welche nicht beiden Verbindungen gemeinsam wäre. Dieselbe Beobachtung gilt für die beiderseitigen Benzoylverbindungen; beide schmelzen bei 228—229° C. und zeigen in jeder Beziehung das gleiche Verhalten.

Diese Thatsache zwingt zu der Annahme, dass auch

bei der Behandlung mit Säureanhydriden das eine Phenol in das andere übergeht und dass die beschriebenen Verbindungen Derivate des beständigeren sind. Aber welches Phenol denselben zu Grunde liegt, ob das α- oder β-Hydrojuglon, bleibt a priori zweifelhaft; denn man kann sich ebensowohl vorstellen, dass die erhöhte Temperatur es ist, welche einen Uebergang des α-Hydrojuglons in die β-Verbindung veranlasst, als man annehmen kann, dass die Digestion mit Essigsäure oder Benzoesäure den umgekehrten Uebergang bewirkt, wie es von der Salzsäure nachgewiesen worden ist. Einige zur Beseitigung des Zweifels angestellte Versuche haben zu Gunsten der ersten Annahme entschieden. Bereits oben wurde erwähnt, dass starke Schwefelsäure auf die Acetylverbindungen zersetzend einwirkt. Wenn man aus der in der Kälte bewirkten schwefelsauren Lösung derjenigen Acetylverbindung, welche aus α-Hydrojuglon erhalten worden ist, nach dem Verdünnen mit Wasser das entstandene Phenol mit Hilfe von Aether isolirt, so erhält man eine krystallische Masse, die, in kaltem Alkohol schwer löslich, sich daraus umkrystallisiren lässt; beim Erkalten der Lösung erscheinen farblose irisirende Blättchen vom Schmelzpunct 96—97° C., welche alle Charactere des β-Hydrojuglons besitzen. Da nun, wie oben angeführt wurde, das α-Hydrojuglon selbst bei der Auflösung in Schwefelsäure nicht in die β-Verbindung übergeführt wird, so ist hierdurch erwiesen, dass die auf dem zwiefachen Wege gewonnene Acetylverbindung sich vom β-Hydrojuglon ableitet; und was von der Acetylverbindung gilt, das gilt auch von der Benzoylverbindung: Das α-Hydrojuglon liefert bei der Behandlung mit Säureanhydriden Derivate des β-Hydrojuglons.

Ueber den Zustand der Hydrojuglone in den Organen der Pflanze.

Im Vorstehenden glaube ich überzeugend dargelegt zu haben, dass die beiden Phenole, das α- und das β-Hydrojuglon, in den unreifen Früchten des Wallnussbaumes als solche enthalten sind. Ueber die Mengenverhältnisse kann ich nur annähernde Angaben machen. In den 120 g. Hydrojuglon, welche ich aus 3 Centnern im Juli gesammelter Nüsse erhalten hatte, mochten wohl 100 g. α-Verbindung und 20 g. β-Verbindung enthalten sein. Die Phenole finden sich nur in der grünen Schale, gar nicht in dem Kern der Nuss; die mittlere Parenchymschicht des Pericarps ist ihr eigentlicher Sitz. Um den Gehalt einer einzelnen Nuss an α-Hydrojuglon zu erfahren, habe ich 10 Nüsse im Gewicht von 150 Gramm von ihren Schalen befreit und diese, dem Gewicht nach 75 Gramm, in gewohnter Weise extrahirt; das Hydrojuglon wurde als Juglon bestimmt. Ich erhielt 0,19 g. Juglon. Man darf daher sagen, dass die Menge α-Hydrojuglon in einer einzelnen dünnschaligen Nuss von dem Stadium der Reife, welches sie Mitte Juli besitzt, 1—2 Centigramm beträgt.

Es ist von besonderer pflanzenphysiologischer Bedeutung, dass zur Zeit der Reife die Schalen der Nüsse nicht mehr das freie Hydrojuglon enthalten. Bereitet man nämlich aus den noch grünen, sich selber von der Nuss loslösenden Wallnussschalen einen salzsauren Auszug und sucht nun die Phenole wie bei der oben beschriebenen Darstellungsweise mit Aether zu extrahiren, so findet es sich, dass letzterer kaum eine Spur von Hydrojuglon aufnimmt. Bei der näheren Untersuchung der mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit erkennt

man, dass gleichwohl das Hydrojuglon darin enthalten ist, denn auf Zusatz von Eisenchlorid oder einem anderen Oxydationsmittel erhält man einen reichlichen Niederschlag von Juglon, welcher nun leicht durch Aether aufgenommen wird. Es geht hieraus hervor, dass in dem wässrig-salzsauren Auszuge der reifen Nussschalen das α-Hydrojuglon nicht als solches enthalten ist, sondern in der Form einer Verbindung, welche in Aether sich nicht löst und welche durch Oxydation mit Eisenchlorid Juglon liefert. Handelt es sich daher um die Gewinnung des Hydrojuglons aus reifen Nussschalen, so bedarf das oben beschriebene Verfahren zur Darstellung einer Modification. Sie besteht darin, dass man in dem Auszuge durch eine passende Menge von Eisenchlorid das Juglon in Freiheit setzt, dieses mit Zinnchlorür zum Hydrojuglon reducirt und nun erst die Ausschüttelung mit Aether vornimmt. Die Ueberführung des in der Flüssigkeit niedergeschlagenen Juglons in Hydrojuglon mit Hilfe von Zinnchlorür geschieht schon in der Kälte; sie nimmt etwa 5 Minuten in Anspruch. Wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist und sich das Juglon gelöst hat, so ist die Reduction beendet und das nun freie Hydrojuglon kann wie gewöhnlich isolirt werden. Nach diesem Verfahren habe ich 8 Centner reife Nüsse verarbeitet. Es war eine sehr dickschalige Sorte, wie sie in den hochgelegenen Thälern des Schwarzwaldes vielfach angebaut wird; die Schale betrug 60—70 pCt. vom Gewicht der Nüsse. Es hat sich ergeben, dass diese Art von Nüssen minder reich an Hydrojuglonverbindungen ist als die feinen dünnschaligen Sorten, die in der Ebene kultivirt werden. Da ich meine Versuche an verschiedenen Sorten angestellt habe, so vermag ich nicht anzugeben, ob sich der Gehalt der Nüsse an Hydrojuglon während des Reifeprocesses vermehrt. Die Menge des aus 8 Centnern Nüsse gewonnenen

Phenols betrug gegen 150 Gramm; auch hierin war das β-Hydrojuglon vertreten und zwar mit 20—30 Gramm.

Bernthsen und Semper [1]), welche das Juglon zu ihrer Untersuchung aus getrockneten Nussschalen dargestellt haben, bezweifeln es, dass die reifen Nussschalen (ich spreche stets von den frischen) Hydrojuglon enthalten; sie neigen zu der älteren Ansicht, nach welcher sie Juglon enthalten. Dass dies nicht richtig ist, geht, wie ich glaube, aus den vorstehenden Thatsachen hervor. Man könnte vielleicht noch den Einwand machen, dass die Anwendung von Zinnchlorür bei der Extraction der Nussschalen eine Reduction des etwa vorhandenen Juglons zu Hydrojuglon und somit eine Täuschung von meiner Seite hätte zur Folge haben können. Dem gegenüber bemerke ich, dass die Extraction der reifen Nussschalen ohne Zusatz eines reducirenden Mittels ausgeführt wurde. Es hat sich nämlich ergeben, dass die in Aether unlösliche Verbindung des Hydrojuglons, welche sich in dem sauren Auszuge befindet, vollkommen unempfindlich gegen den Sauerstoff der Luft ist; die Flüssigkeit kann auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft werden, ohne dass eine Spur von Juglon gebildet wird; auf Zusatz von Eisenchlorid oder Kaliumchromat entsteht aber augenblicklich ein Niederschlag von Juglon. Dies Verhalten ist um so bemerkenswerther, als auch die reifen Nussschalen bei einer Verletzung sich bald mit gelbem Juglon bedecken. Ich gebe zu, dass hierin ein Widerspruch liegt: Die Hydrojuglonverbindung soll innerhalb der Nussschale der Oxydation durch die Luft zugänglich sein, ausserhalb derselben nicht. Man bedenke aber, dass als Mittel zur Extraction verdünnte Salzsäure angewandt worden ist, welche die Be-

---

[1]) A. Bernthsen und A. Semper. Berichte d. D. Chem. Ges. XVIII. 205.

dingungen, unter denen die Verbindung in den Zellen vorhanden ist, vollkommen verändern kann. Wäre z. B. in der Nussschale zugleich ein Ferment enthalten, welches die Verbindung unter der Mitwirkung der Luft spaltet, so dass Juglon entsteht, so würde die Salzsäure das Ferment augenblicklich zerstören und die Verbindung vor der Zersetzung schützen. Es soll nicht mit Sicherheit behauptet werden, dass dies so sei, ohwohl der Widerspruch durch diese Hypothese gehoben würde. Auch habe ich nicht unterlassen, mir selber den Einwand zu machen, die Verbindung des Hydrojuglons werde vielleicht erst durch den Einfluss der Salzsäure während der Extraction gebildet. Es könnte während des Reifeprocesses der Nuss ein Stoff entstehen, welcher die Fähigkeit besitzt, sich unter der Einwirkung der Säure mit dem vorhandenen Hydrojuglon zu verbinden. Dieser Einwand ist jedoch nicht schwerwiegend, denn es sind in der Nussschale Säuren genug vorhanden, welche die Condensation schon im Parenchym bewirken könnten. Zudem spricht folgende Thatsache unbedingt dafür, dass das Hydrojuglon in Form einer Verbindung in dem reifen Epicarp der Wallnuss enthalten ist. Die grüne Schale bekommt bekanntlich zur Zeit der Reife unregelmässige Risse, wodurch das Parenchym blosgelegt wird. Zerdrückt man dasselbe an der Luft oder durchschneidet man es, so färbt es sich in wenig Secunden gelb, indem Juglon gebildet wird. Wenn man jedoch mit irgend einem stumpfen Instrument ein wenig des vollkommen weiss erscheinenden Parenchyms abbröckelt, ohne dass die Zellen verletzt werden, und es auf einem Uhrglase mit Ammoniak übergiesst, so erhält man eine gelbliche Lösung. Wäre nun das Hydrojuglon als solches vorhanden, so würde sich dieselbe augenblicklich an der Luft tief violett färben; statt dessen erhält sie sich unverändert; fügt man aber Alkohol hinzu und säuert das

Gemisch mit Salzsäure an, so macht sich eine höchst intensive grüne Fluorescenz bemerkbar, welche wieder verschwindet, sobald man Alkali hinzufügt.

Ich habe es nicht an Versuchen fehlen lassen, die muthmassliche Verbindung des Hydrojuglons zu isoliren, ohne dass es mir indessen gelungen wäre. Sie bildet einen so winzigen Bestandtheil des Extracts der Nussschalen, dass ihre Darstellung gewiss an einen grossen Aufwand von Mühe geknüpft sein wird. Sie ist leicht löslich in Wasser. Wenn man die Flüssigkeit, worin sie enthalten ist, mit Bleiacetat ausfällt, um die reichlich vorhandenen organischen Säuren zu entfernen, so bleibt sie in Lösung; fügt man zu dem bleihaltigen Filtrat aber Ammoniak, so geht sie in den sich bildenden Niederschlag über. Die Verbindung besitzt also die Eigenschaften einer Säure oder eines Phenols. Wird der Bleiniederschlag mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zerlegt, so erhält man wohl eine concentrirtere Lösung der Verbindung, dieselbe enthält jedoch noch soviel fremde Stoffe, dass auf diesem Wege niemals eine krystallisirte Substanz gewonnen wurde.

Wenn Bernthsen und Semper einerseits daran festhalten, dass die Nussschale kein Hydrojuglon, sondern Juglon enthält, so können sie andererseits nicht umhin, die Vermuthung auszusprechen, dass das Hydrojuglon, wenn es sich in einer Verbindung vorfände, als Glucosid vorhanden sei, indem sie zugleich darauf hinweisen, dass in den Blättern des Wallnussbaumes einmal Inosit gefunden worden ist.

Es liegt mir fern, die Möglichkeit in Zweifel zu ziehen, dass das Hydrojuglon in der Form eines Glucosid's in den reifen Nussschalen vorhanden ist, allein diese Hypothese ist durch nichts gestützt; denn die Verbindung, um welche es sich handelt, hat man noch nicht zu fassen vermocht, und ihre Existenz ist einstweilen

nur indirect bewiesen. Was den Inosit betrifft, welcher in den Blättern des Wallnussbaumes gefunden worden ist, so hat er mit dessen Früchten nichts zu thun; es findet sich sicherlich auch in den reifen Fruchtschalen Zucker genug, welcher mit dem Hydrojuglon in Verbindung treten könnte. In jedem Falle wird erst dann mit Erfolg über die Natur der Verbindung discutirt werden können, wenn sie isolirt worden ist.

Das α-Hydrojuglon findet sich ausser in den Fruchtschalen auch in allen anderen grünen Theilen des Wallnussbaumes; die Blätter enthalten davon jedoch nur wenig; behandelt man ihren wässrigen Auszug mit Aether, so erhält man beim Abblasen der ätherischen Schicht das Juglon in Krystallen. Die Gelbfärbung der herbstlichen Wallnussblätter scheint durch Juglon oder eine daraus hervorgehende Verbindung bedingt zu sein. Auch die Rinde des Baumes enthält Verbindungen, aus denen Juglon gewonnen werden kann. Der mikroscopische Nachweis des α-Hydrojuglons in den einzelnen Organen gelingt, einer Mittheilung meines Freundes C. Hartwich in Tangermünde zufolge, am besten, indem man Kaliumbichromat als Reagens benützt; der Sitz des Hydrojuglons ist dabei an den entstehenden Juglonkrystallen erkennbar.

Der aromatische Geruch aller grünen Theile des Baumes ist auf das Juglon zurückzuführen, welches sich an der Oberfläche der Organe fortwährend durch Oxydation aus dem Hydrojuglon erzeugt.

Giftigkeit des α-Hydrojuglons.

Die grünen Wallnussschalen stehen beim Volk im Rufe der Giftigkeit; es ist mir ein Fall bekannt geworden,

dass Ziegen, welche davon gefressen haben, zu Grunde gegangen sind. Es war zu vermuthen, dass der Träger der Giftigkeit das Hydrojuglon sei, und ich habe mich bemüht, dies durch einige Versuche mit der α-Verbindung zu begründen. Als Versuchsthiere dienten Kaninchen von mittlerer Grösse.

Versuch I. 2 Decigramm α-Hydrojuglon wurden in 5 cc. Wasser gelöst [1]), die Lösung filtrirt und nach dem Erkalten dem Kaninchen an drei verschiedenen Stellen des Rückens unter die Haut gespritzt. Das Thier war ängstlich und zeigte nach der Injection eine sehr gesteigerte Respiration; darauf folgte eine tiefe Erschlaffung, aus der es sich später insoweit erholte, dass es Nahrung zu sich nahm; nach 36 Stunden war es jedoch todt.

Versuch II. 5 Decigramm α-Hydrojuglon wurden in wässriger Lösung einem Kaninchen mit Hilfe der Sonde um 9 Uhr 50 Min. in den Magen geführt; nach etwa einer viertel Stunde zeigt das Thier eine grosse Mattigkeit, ohne Schmerzen zu verrathen; es kann sich nicht auf den Beinen halten und nicht fortbewegen; die Temperatur im After ist nach einer Stunde 38° C.; das Thier hat fortwährend Neigung zum Schlafen und bleibt in jeder Lage, die man ihm giebt, liegen. Um 11 Uhr 15 Min. macht es 30 Respirationen in der Minute; es scheint fest zu schlafen; die Respirationen verlangsamen sich fortwährend. 11 Uhr 25 Min. betragen sie nur noch 4 in der Minute und sind mit starkem Geräusche verbunden. Einige schwache Bewegungen in den Extremitäten leiten das Ende ein, welches 11 Uhr 30 Min., also innerhalb 2 Stunden nach der Eingabe, erfolgt. In der Blase befanden sich nur 2—3 cc. Harn von nor-

[1]) Die Lösung war übersättigt, weshalb ein Theil der Verbindung vor der Injection sich ausschied.

maler Beschaffenheit. Bei der sogleich vorgenommenen Section schlug das Herz noch schwach; die Untersuchung des Blutes ergab das Spectrum des Oxyhaemoglobins; die Organe zeigten nichts Abnormes. Der stark mit Speiseresten angefüllte Magen erschien von aussen gelb, die Blutgefässe waren straff mit geronnenem Blute erfüllt. Die Schleimhaut des Magens zeigte sich mit Juglon durchsetzt. Mit warmem Wasser digerirt lieferte sie ein Filtrat, aus welchem durch Ausschütteln mit Aether das Juglon in Krystallen gewonnen werden konnte.

Das α-Hydrojuglon wirkt also in grösserer Menge toxisch; seine Giftigkeit scheint auf der leichten Oxydirbarkeit zum Juglon zu beruhen. Nach Stolnikow [1]) wirken die Phenole um so giftiger, je mehr Hydroxyle sie enthalten; es wäre daher von einigem Interesse zu ermitteln, ob das α-Hydrojuglon giftiger wirkt als das Naphtohydrochinon, welches um ein Hydroxyl ärmer ist; mit dem β-Hydrojuglon habe ich noch keinen Versuch in dieser Richtung angestellt.

Oxydirbarkeit des Juglons.

Während das α-Hydrojuglon, sobald es sich in wässeriger Lösung befindet, unter jeder Bedingung bei Luftzutritt zum Juglon oxydirt wird (ohne dass jemals ein Chinhydron beobachtet worden wäre) zeigt sich das Juglon in seinen Mischungen mit sauren und neutralen Flüssigkeiten dem Sauerstoff gegenüber vollkommen stabil, obschon Phipson von dem Regianin, welches mit dem Juglon identisch ist, behauptet, dass es schon bei der

[1]) Stolnikow, Zeitschr. f. physiol. Chemie 8, 235.

Aufbewahrung während einiger Stunden eine tiefgreifende Zersetzung erfährt. Als Product derselben soll eine mit dem Namen Regiansäure und mit der Formel $C_6H_6O_7$ belegte amorphe Substanz auftreten. Eine freiwillige Zersetzung des Juglons in der Kälte ist in neuerer Zeit nicht beobachtet worden; indessen ist es erwiesen, dass sich das Juglon in der Hitze leicht zersetzt und dass eine Zersetzung schon eintritt, wenn die Verbindung längere Zeit mit Wasser gekocht wird. Der Sauerstoff der Luft ist dabei anscheinend nicht betheiligt. Da die amorphe dunkelgrüne Masse, welche das Umwandlungsproduct darstellt, sauerstoffreicher ist als das Juglon, so entsteht aus einem Theile des letzteren bei der Behandlung mit heissem Wasser sehr wahrscheinlich Hydrojuglon. Die Daten, welche ich bei der Analyse [1]) des amorphen Zersetzungsproductes erhalten habe, sind sehr abweichend von denjenigen, welche Phipson für die Regiansäure gefunden hat, und nähern sich den Werthen, welche die Formel $C_{20}H_{10}O_7$ verlangt. Der Körper ist unlöslich in fast allen Lösungsmitteln, löst sich jedoch in Natronlauge mit violetter Farbe auf; das Natriumsalz kann mit Alkohol aus der erhaltenen Lösung niedergeschlagen werden.

Oxyjuglon.

Während, wie gesagt, die Luft auf neutrale oder saure Mischungen des Juglons nicht einwirkt, wird es in alkalischer Lösung sogleich durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, indem die Violettfärbung einem schmutzigen

[1]) Die Belegzahlen finden sich in den Berichten d. D. Ch. Ges. XVIII. 473.

Rothbraun weicht. Aus dem Juglon ist ein Oxyjuglon entstanden.

$$C_{10}H_6O_3 + O = C_{10}H_6O_4.$$

Bei der Einwirkung der Luft entstehen jedoch soviel amorphe unlösliche Nebenproducte, dass man wohl thut, an Stelle des freien Sauerstoffs ein anderes Oxydationsmittel zu benützen. Als ein solches hat sich Ferridcyankalium am besten bewährt. Trägt man Juglon in eine mit Natronlauge versetzte kalte Lösung von rothem Blutlaugensalz ein, so ist die Oxydation in 10 Minuten beendet. Aus der blutrothen Flüssigkeit kann man nun das entstandene Oxyjuglon mit Salzsäure oder Schwefelsäure fällen. Die Reinigung geschieht am besten, indem man den abfiltrirten und getrockneten Niederschlag mit heissem Benzol auszieht und aus dem Filtrate das Benzol abdestillirt. Bei der Behandlung mit Benzol bleiben die Nebenproducte ungelöst zurück, während sich das Oxyjuglon löst. Für die vollkommene Reinigung kommt es sehr zu Statten, dass es leicht gelingt das Oxyjuglon in ein krystallisirtes Natriumsalz überzuführen. Dasselbe scheidet sich in Form ziegelrother Nadeln aus, wenn man den beim Abdestilliren des Benzols erhaltenen Rückstand in 10pctg. Natronlauge durch Erwärmen löst. Saugt man es nach dem Erkalten über einem Platinconus ab und wäscht es mit Natronlauge, dann mit Alkohol aus, so ist es vollkommen rein und liefert bei der Zersetzung mit Schwefel- oder Salzsäure reines Oxyjuglon. Dies letztere bildet nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig rhombische Tafeln von goldgelber Farbe, welche mit Schwefelsäure eine kirschrothe Lösung geben. Es bräunt sich beim Erhitzen im Capillarrohr jenseits 200° C. und schmilzt unter Gasentwickelung gegen 220° C. Zwischen Uhrgläsern erhitzt ist es unzersetzt sublimirbar. Sein Dampf besitzt einen eigenthümlichen Chinongeruch.

Gemäss der Analyse besitzt das Oxyjuglon die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_4 = C_{10}H_4O_2(OH)_2$.

1. S = 0,1742 g.
   CO_2 = 0,4005 „ C = 62.70 pCt.
   H_2O = 0,0550 „ H = 3.50 „
2. S = 0,2265 g.
   CO_2 = 0,5197 „ C = 62.57 „
   H_2O = 0,0668 „ H = 3.27 „
3. S = 0,2440 g.
   CO_2 = 0,5604 „ C = 62.64 „
   H_2O = 0,0722 „ H = 3.27 „

	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	
C_{10}	120	63.15	62.70	62.57	62.64	pCt.
H_6	6	3.16	3.50	3.27	3.27	„
O_4	64	33.69	—	—	—	„
	190	100.00				

Es ist ein zweibasisches Phenol, dessen Salze nach der allgemeinen Formel $C_{10}H_4O_2(OM^I)_2$ zusammengesetzt sind, worin M^I ein einwerthiges Metallatom bedeutet. Das schon erwähnte Oxyjuglonnatrium entspricht der Formel $C_{10}H_4O_4Na_2$, denn es wurden darin 19,32 pCt. Natrium gefunden, während die Theorie dieser Formel 19,66 verlangt. Die Kalium- und die Ammoniumverbindung ist der Natriumverbindung analog. Durch doppelte Umsetzung erhält man aus der Natriumverbindung die Salze des Oxyjuglons mit den schweren Metallen. Es sind meist rothgefärbte amorphe Niederschläge; das Silbersalz ist dunkelroth, das Kupfersalz carminroth, das Baryumsalz fast schwarz. [1])

[1]) Einige nähere Details über das Oxyjuglon und seine Salze finden sich in der citirten Abhandlung, Berichte d. D. Ch. Ges. XVIII. 463.

Ein Benzoyloxyjuglon $C_{10}H_4O_4(C_7H_5O)_2$, dessen Analyse die Bibasicität des Oxyjuglons bestätigt, kann leicht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung erzeugt werden. Aus Eisessig oder Alkohol, worin es schwer löslich ist, umkrystallisirt stellt es weisslich gelbe spröde mikroscopische Krystalle dar vom Schmelzpunkt 169—170° C., welche sich durch Digestion mit Alkali nur schwer in Oxyjuglon und Benzoësäure zurückverwandeln lassen. Bei der Analyse wurde gefunden:

$S = 0{,}222$ g.
$CO_2 = 0{,}583$ „ $C = 71{,}62$ p. Ct.
$H_2O = 0{,}0705$ „ $H = 3{,}52$ „ „

Die bezeichnete Formel erfordert $C = 72{,}36$ p. Ct.
$H = 3{,}52$ „ „

Die Oxychinone verhalten sich in mancher Hinsicht wie die Carbonsäuren; es sind stark electronegative Atomcomplexe, welche leicht Wasserstoff gegen Metalle austauschen und Salze bilden; wenn sie mit organischen Basen in Reaction gesetzt werden, so tritt an die Stelle ihres Hydroxyls ein positives stickstoffhaltiges Radical und es entstehen gefärbte Verbindungen, welche sich betreffs ihres chemischen Characters den Säureamiden an die Seite stellen lassen. Auch aus dem Oxyjuglon können derartige Verbindungen erhalten werden. Der Typus der aus dem Oxyjuglon entstehenden Amide würde die Constitution besitzen $C_{10}H_5O_3—NH_2$. Eine solche Verbindung würde isomer sein dem Juglonoxim, welches Bernthsen und Semper [1]) aus dem Juglon dargestellt haben und welches durch die Formel $C_{10}H_6O_2—NOH$ ausgedrückt wird. Wenn es mir auch nicht gelungen ist die typische

[1]) A. Bernthsen und A. Semper, Berichte d. D. Ges. XVII. 207.

Verbindung herzustellen, so habe ich doch einige davon sich ableitende Substitutionsprodukte zu fassen vermocht.

Besonders leicht zu gewinnen ist das

Anilidojuglon oder Anilid des Oxyjuglons.

Man erhält diese Verbindung, wenn man das Oxyjuglon in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde lang mit Anilin erhitzt. Die Mischung färbt sich bald roth, und das Reactionsprodukt scheidet sich in Gestalt glänzender, dunkelrother, rechtswinkeliger Tafeln aus der heissen Flüssigkeit ab. Sie sind in Alkohol äusserst schwer löslich, können aber daraus umkrystallisiert werden. In conc. Schwefelsäure, Chloroform, Schwefelkohlenstoff lösen sie sich leicht zu purpurnen Flüssigkeiten auf, zwischen Uhrgläsern sublimiren sie ohne Zersetzung. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 230° C. Die Zusammensetzung der Verbindung ist $C_{10}H_5O_3—NHC_6H_5$, wie die Analyse bestätigt; es wurden in der Verbindung 5,05 pCt. Stickstoff gefunden, während die bezeichnete Formel 5,28 pCt. voraussetzt. Das Phenylamid des Oxyjuglons ist also im Sinne folgender Gleichung entstanden:

$$C_{10}H_5O_3(OH) + C_6H_7N = C_{10}H_5O_3(NHC_6H_5) + H_2O.$$

Die Substanz besitzt ebenso wenig basische Eigenschaften wie die Anilide der Carbonsäuren; der Körper ist in verdünnten Säuren ganz unlöslich, dagegen löst er sich in Alkalilaugen, wenn auch nicht leicht; aus der purpurrothen alkalischen Lösung wird er durch Säuren wieder gefällt. Das Hydroxyl, welches in seinem Kerne noch vorhanden ist, ist die Ursache für seine Löslichkeit in Alkali. Durch anhaltendes Erhitzen der alkoholischen

Lösung mit conc. Salzsäure gelingt es, das Anilid des Oxyjuglons wieder in seine Componenten zu verlegen.

Wie mit Anilin erhält man auch mit Ortho- und Paratoluidin Verbindungen aus dem Oxyjuglon.

Dimethylamidojuglon oder Dimethylamid des Oxyjuglons.

Die der Anilinverbindung analoge Verbindung

$$C_{10}H_5O_3—N(CH_3)_2$$

ist nicht aus dem Oxyjuglon, sondern aus dem Juglon gewonnen worden.

Bereits oben wurde erwähnt, dass das Juglon zu denjenigen Chinonen gehört, welche sich in alkalischer Lösung leicht an der Luft oxydiren. Ist das Alkali, in welchem das Juglon gelöst wurde, eine organische Base, so wirkt diese sogleich auf das entstehende Oxyjuglon ein und es bildet sich unter Austritt von Wasser das Amid. Wenn man die beiden Phasen des Processes zusammenfasst, so lautet die Gleichung für den Fall des Dimethylamins:

$$C_{10}H_6O_3 + O + (CH_3)_2NH = C_{10}H_5O_3—N(CH_3)_2 + H_2O.$$

Dass wirklich bei dieser Reaction der Sauerstoff der Luft eine Rolle spielt, geht aus der Darstellung des Dimethylamidojuglons hervor. Löst man das Juglon in einem Ueberschuss einer wässerigen Lösung von Dimethylamin, so erhält man eine violette Flüssigkeit, die sich bei Luftabschluss ohne Veränderung aufbewahren lässt. Sowie man die Mischung aber in einer flachen Schale der Einwirkung der Luft aussetzt, entsteht auf der Oberfläche eine zusammenhängende Schicht schöner rechtwinkeliger Tafeln, welche bei der Benetzung mit der

Flüssigkeit, indem sie sich zu Boden senkt, einer erneuten Krystallbildung Platz macht, bis kein Juglon mehr vorhanden ist. An Stelle des Juglons kann auch das Hydrojuglon (α und β) zur Darstellung dienen; es wird dann die doppelte Menge Sauerstoff verbraucht. Sicherlich kann man den Sauerstoff der Luft bei dieser Reaktion auch durch andere Oxydationsmittel, z. B. Ferridcyankalium, ersetzen. Die Krystalle bilden nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol violette leicht zerbrechliche Tafeln vom Schmelzpunkt 149—150° C.; einen besonderen Glanz erhalten sie, wenn man sie aus Eisessig krystallisirt. Die Analyse hat für die Verbindung die oben angegebene Zusammensetzung erwiesen:

1. S = 0,2855 g. B = 738,5 mm. t = 25° C.
   V = 17,2 cc. N = 6,50 pCt.

2. S = 0,1954 g.
   CO_2 = 0,4776 „ C = 66,65 pCt.
   H_2O = 0,0920 „ H = 5,23 „

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{12}	144	66.35	66.65	— pCt.
H_{11}	11	5.08	5.23	— „
N	14	6.45	—	6.50 „
O_3	48	22.12	—	— „
	217	100.00.		

Gegen Lösungsmittel verhält sich der Körper ähnlich der Anilinverbindung; er ist unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, fast unlöslich in Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Petroleumäther, Eisessig, leicht in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff; auch in Schwefelsäure löst er sich ohne Zersetzung auf. Sehr viel leichter als die Anilinverbindung zerfällt er beim Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol in Oxyjuglon

und das Hydrochlorat der Base unter Aufnahme von Wasser:

$$C_{10}H_5O_3N(CH_3)_2 + HCl + H_2O = C_{10}H_5O_3(OH) + (CH_3)_2NH,HCl.$$

Mit Hilfe der Dimethylaminverbindung ist das Juglon zuerst in das Oxyjuglon übergeführt worden. Das so erhaltene Oxyjuglon wurde in jeder Hinsicht identisch gefunden mit demjenigen, welches durch directe Oxydation des Juglons entsteht.

In ähnlicher Weise wie Dimethylamin wirkt auch Methylamin und Aethylamin auf das Juglon; die entstehenden Verbindungen sind jedoch wegen der grossen Menge von Nebenprodukten nicht leicht zu isoliren.

In den Amiden des Oxyjuglons steckt noch der Kern eines Chinons. Sie sind darum der Reduction fähig. Die Reductionsproducte haben basische Eigenschaften und bilden mit Salzsäure farblose Salze. Man erhält sie, indem man die Verbindung mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung erwärmt, und nachdem dieselbe farblos geworden ist, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die entstandenen Amidohydrojuglone werden jedoch durch den Sauerstoff der Luft ebenso leicht oxydirt wie das α-Hydrojuglon selbst, so dass ihre Isolirung mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

Das Oxyjuglon und seine Derivate erhält man auch, wenn man an Stelle des Juglons oder α-Hydrojuglons das β-Hydrojuglon als Ausgangsmaterial nimmt; dies wird nicht wunderbar erscheinen, wenn man sich erinnert, dass es in alkalischer Lösung unter dem oxydirenden Einflusse der Luft leicht in Juglon übergeht.

Constitution der Juglonverbindungen.

Nachdem im vorstehenden Abschnitte die bemerkenswerthesten Verbindungen der Juglongruppe ihrem Zusammenhange nach beschrieben worden sind, möchte ich noch einige Versuche erwähnen, welche in der Absicht angestellt wurden, einen Einblick in die Constitution der Verbindungen zu gewinnen.

Kalischmelze des Hydrojuglons.

Seit einer Reihe von Jahren wird kein Pflanzenstoff untersucht, ohne dass eine „Kalischmelze“ mit ihm vorgenommen wird. Bei dieser Operation wird das Molekul der Verbindung in der Regel zerrissen und es entstehen Phenole, deren Natur über die Constitution des Körpers einigen Aufschluss giebt. Phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Phloroglucin sind in zahlreichen Fällen auf diesem Wege aus Pflanzenstoffen erhalten worden. In anderen Fällen enthält das Phenol noch eine Carboxylgruppe, wie die Salicylsäure, Paroxybenzoësäure, Protocatechusäure. Alle diese bei der Kalischmelze entstehenden Stoffe pflegen als Grundbestandtheile des Pflanzenstoffs, aus dem sie entstanden sind, betrachtet zu werden. Ich war daher sehr gespannt, was das Resultat der Kalischmelze des Hydrojuglons sein werde.

Wird das α-Hydrojuglon mit 6 oder 8 Theilen Kaliumhydrat zusammengeschmolzen (die Operation wurde im Nickeltiegel vorgenommen), so bleibt die Masse geraume Zeit dunkelviolett. Erst wenn beim Erhitzen über 300° C. eine sichtbare Wasserstoffentwickelung eingetreten ist, entfärbt sich die Schmelze. Wenn man nun die

sauer gemachte und filtrirte Auflösung derselben mit Aether ausschüttelt und den Aether verdunstet, so erhält man als Rückstand ein braunes Öl von phenolartigem Geruch, das sich bald mit Krystallen durchsetzt. Dieses Product enthält ausser Metoxybenzoësäure noch verschiedene andere Substanzen, welche auf folgendem Wege getrennt worden sind:

Aus dem mit Sodalösung versetzten Rückstande wurden durch Destillation mit Wasserdampf ölige Tropfen gewonnen, die sich nach Geruch, Geschmack, Löslichkeit und den Reactionen mit Bromwasser, Eisenchlorid und Millon'schem Reagens als Phenol erwiesen; die davon befreite Flüssigkeit wurde sauer gemacht und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende war krystallisch und besass einen schwachen Geruch, welcher an den des Brenzcatechins erinnerte. Die Substanz wurde mit Chloroform ausgezogen; beim Verdunsten des Chloroforms wurde ein Rückstand gewonnen, der durch Pressen zwischen Filtrirpapier von dem flüssigen Theile befreit und aus Wasser umkrystallisirt wurde; dabei entstanden farblose Nadeln, die beim Erhitzen grossentheils in Phenol und Kohlensäure zerfielen und deren wässrige Lösung durch Bromwasser getrübt und durch Eisenchlorid tief violett gefärbt wurde. Durch diese Reaction war die Substanz als Salicylsäure characterisirt. In der wässrigen Mutterlauge befand sich Brenzcatechin; es konnte aus der mit Soda versetzten Lösung mit Hilfe von Aether isolirt werden und bildete farblose Krystalle, deren wässrige Lösung ammoniacalische Silberlösung reducirte und sich mit Eisenchlorid grün, auf Zusatz von Natriumcarbonat tief roth färbte. Der mit Chloroform behandelte Rückstand bestand der Hauptsache nach aus Metoxybenzoësäure. Er wurde zunächst der Sublimation unterworfen. Das fast farblose Sublimat enthielt aber noch als Verunreinigung

eine beinahe unlösliche Säure, welche beim Auflösen der Substanz in Wasser zurückblieb und durch Sublimation leicht gereinigt werden konnte; sie wurde aber in so kleiner Menge erhalten, dass eine Analyse nicht ausführbar war. Diese Säure bildet nach der Sublimation breite, farblose Nadeln, die, indem sie sich allmählich braun färben, jenseits 250° C. schmelzen und sich kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether lösen. Mit Ammoniak, Alkalien und ihren Carbonaten werden farblose Lösungen erhalten, aus denen die Säure wieder gewonnen werden kann. Die heiss bereitete wässerige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, wohl aber einen gelblich weissen Niederschlag. Es fehlt mir bis jetzt jeder Anhalt, in welcher Beziehung diese Säure zu der Juglongruppe steht und was sie für eine Zusammensetzung besitzt.

Die wie oben beschrieben von der schwer löslichen Säure befreite Oxybenzoësäure wurde abermals sublimirt und dann aus wenig Wasser umkrystallisirt. Durch die Beobachtung ihrer Eigenschaften und durch die Analyse konnte sie leicht identificirt werden. Ich erhielt farblose zu Büscheln vereinigte Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, unlöslich in Chloroform. Die wässrige Lösung wird durch Bromwasser nicht getrübt und durch Eisenchlorid nicht gefärbt; der Schmelzpunkt wurde zu 200—201° C. gefunden; die Säure besitzt einen süsssauren Geschmack und ist unzersetzt sublimirbar; beim Schmelzen mit Kali wird sie schwer in Kohlensäure und Phenol gespalten. Bei der Analyse wurde für die Substanz die Zusammensetzung $C_7H_6O_3$ festgestellt.

S = 0,2365 gr.		
CO_2 = 0,5320 „	C = 61,42	pCt.
HO_2 = 0,0950 „	H = 4,46	„

	Theorie.		Versuch.[1])
C_7	84	60.87	61.42 pCt.
H_6	6	4.35	4.46 „
O_3	48	34.78	—
	138	100.00	

Durch Schmelzen des Hydrojuglons mit Kali ist demnach erzeugt worden:

1. Metaoxybenzoësäure
2. Phenol
3. Salicylsäure
4. Brenzcatechin
5. eine schwer lösliche Säure von unbekannter Zusammensetzung.

Von diesen Substanzen ist die Metoxybenzoësäure in grösster Menge entstanden, es ist daher nicht zweifelhaft, dass sie das Hauptproduct der Reaction darstellt. Obwohl manchmal die Schlussfolgerungen, welche aus dem Ausfall der Kalischmelze für die Constitution einer Verbindung gezogen werden, trügerisch sind, so glaube ich, gilt dies nicht für die hier gefundene Metoxybenzoësäure; es ist mir wenigstens nichts darüber bekannt, dass diese Säure durch Schmelzen mit Kali aus isomeren Säuren gebildet werde. Das Phenol stammt wohl aus der Oxybenzoësäure, welche bei der angewandten hohen Temperatur zum Theil zersetzt worden ist; dass ferner das Brenzcatechin bei der Einwirkung geschmolzenen Alkali's auf das Phenol entsteht, haben Barth und Schreder[2])

[1]) Der Ueberschuss an Kohlenstoff scheint auf einen kleinen Gehalt der Substanz an einem kohlenstoffreicheren Körper hinzudeuten; es ist mir wahrscheinlich, dass dies die oben erwähnte schwer lösliche Säure ist, welche sich vielleicht von der Oxybenzoësäure auf dem angegebenen Wege nicht vollkommen trennen lässt.

[2]) Barth und Schreder, Ber. D. Ch. Ges. XII. 419.

gezeigt, und was die Salicylsäure betrifft, so ist es nicht unmöglich, dass sie ebenfalls aus dem Phenol, unter Mitwirkung von Alkalicarbonat gebildet wurde. Indessen ist dies keineswegs sicher; es würde einen Uebergang der Metoxybenzoësäure in Salicylsäure beim Schmelzen mit Kali bedeuten, welcher noch niemals beobachtet wurde, und Kupferberg [1]) hebt ausdrücklich hervor, dass er den Uebergang vergebens versucht habe.

Es war somit erwiesen, dass die Juglonverbindungen mit der Metoxybenzoësäure im Zusammenhange stehen, und dies schien mir um so wichtiger, als die genannte Säure noch niemals aus Pflanzenstoffen auf dem beschriebenen Wege gewonnen worden ist.

Reduction des Hydrojuglons.

Für die Erkenntniss der Constitution des Hydrojuglons war jedoch damit noch nicht viel gewonnen, vielmehr galt es nun den Kohlenwasserstoff ausfindig zu machen, welcher der Verbindung zu Grunde liegt. Zu dem Zweck habe ich das Hydrojuglon einem Reductionsprocess unterworfen. 1,5 gr. α-Hydrojuglon wurde mit 10 gr. conc. Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor 6 Stunden lang auf 300° C. erhitzt. Beim Durchleiten von Wasserdampf durch das Product der Reaction sammelte sich in der Vorlage ein farbloser leicht flüchtiger Kohlenwasserstoff an, welcher mittelst Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt den äusseren Anschein von Benzol bot. Ich habe diese Reaction nicht in grösserem Massstabe ausgeführt, weil zu derselben Zeit eine kurze Notiz von A. Bernthsen [2]) erschien, worin über die

[1]) Kupferberg. Journ. pr. Ch. 16. 433.
[2]) Loc. cit. Berichte D. Ch. Ges. XVII. 1945.

Reducirbarkeit des Juglons zu Naphtalin mit Hilfe von Zinkstaub berichtet wurde. Da diese Beobachtung eine fundamentale Bedeutung hatte, so habe ich nicht versäumt den Versuch sogleich mit dem α-Hydrojuglon zu wiederholen, bei welchem die Reduction noch leichter stattfinden sollte wie bei dem um 2 Atome Wasserstoff ärmeren Juglon.

Eine Mischung von 3 g. α-Hydrojuglon mit etwa 30 g. Zinkstaub wurde in einem Verbrennungsrohr bis zum Glühen erhitzt; bald begann am kalten Theil des Rohrs die Sublimation farbloser Blättchen, welche nach und nach eine ansehnliche Grösse erreichten und schon dem äusseren Ansehen nach mit Naphtalin identisch schienen. Flüssige Destillationsproducte entstanden dabei nicht. Bei einer Wiederholung der Operation hatte sich so viel Kohlenwasserstoff angesammelt, dass nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und darauf folgender Sublimation eine Analyse ausführbar war. Der Schmelzpunkt 80—81° wie das übrige Verhalten der Verbindung sprachen unzweideutig für die Gleichheit mit Naphtalin, welche ausserdem durch die Analyse bewiesen wurde.

Aus 0,2145 g. wurden erhalten 0,7317 g. Kohlensäure und 0,1248 g. Wasser entsprechend 93,03 pCt. Kohlenstoff und 6,46 pCt. Wasserstoff. Im Naphtalin sind enthalten 93,74 pCt. C und 6,26 pCt. H.

Dass das Juglon ein hydroxylirtes Naphtochinon von der Formel $C_{10}H_6O_3$ sei, entgegen der von Reischauer aufgestellten $C_{18}H_{12}O_5$, hatte schon Bernthsen in seiner Notiz als sehr wahrscheinlich hingestellt. Das α-Hydrojuglon war daher als ein hydroxylirtes Naphtohydrochinon anzusehen.

Mit der von Bernthsen gefundenen Reducirbarkeit der Juglonverbindungen zu Naphtalin gewann nun auch die Entstehung der Metoxybenzoësäure ihre volle Bedeutung. Es ist nämlich klar, dass sich diese Verbindung

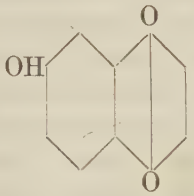
aus einem dreifach hydroxylirten Naphtalin nur bilden kann, wenn die Hydroxyle auf beide Benzolreste vertheilt sind, wobei die Bedingung gemacht werden muss, dass die beiden Hydroxyle, welche an der Oxydation zum Juglon betheiligt sind, einem Benzolrest angehören. Bernthsen und Semper [1]) haben bereits die Gründe angeführt, welche dafür sprechen, dass das Juglon sich vom α-Naphtochinon und nicht vom β-Chinon ableitet. Ich möchte hinzufügen, dass die Zusammengehörigkeit des Juglons mit dem α-Naphtochinon am deutlichsten aus ihren Verbindungen mit Basen hervorgeht.

Zincke [2]) sowie Liebermann und Jacobson [3]) haben fast gleichzeitig beobachtet, dass das Anilido-β-Naphtochinon sich wie eine Säure verhält, dass es mit Metalllösungen Salze liefert, welche zum Theil analysirt werden konnten. Liebermann und Jacobson sind darum der Ansicht, dass das β-Chinon des Naphtalins ein im Kern mit einem Hydroxyl versehenes α-Naphtochinon sei, dessen eines Sauerstoffatom durch das zweiwerthige Anilinradical $=NC_6H_5$ ersetzt ist. Wenn diese Auffassung richtig ist, so beweist schon die blosse Existenz der Dimethylaminverbindung des Juglons, dass dasselbe nicht dem β-Naphtochinon entspricht, denn aus dem Dimethylamin $HN(CH_3)_2$ lässt sich kein zweiwerthiges Radical ableiten. Das Dimethylamidojuglon ist zudem so wenig löslich in Alkali wie die entsprechende Verbindung des α-Naphtochinons [4]), und fast das Gleiche gilt von der Anilinverbindung. Es kann darum für erwiesen gelten, dass das Juglon ein durch ein Hydroxyl substituirtes α-Naphtochinon ist, welchem man unter Berücksichtigung des

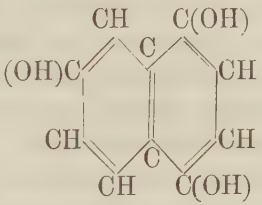
---

[1]) Ber. D. Ch. Ges. XVIII. 212.
[2]) Th. Zincke Ber. D. Ch. Ges. XIV. 1493.
[3]) Liebermann und Jacobson Ann. Ch. Ph. 211. 49.
[4]) Plimpton. Chem. Societ. 1880. 633.

Ueberganges in Metoxybenzoësäure die beiden Schemata zu Grunde legen kann:[1])



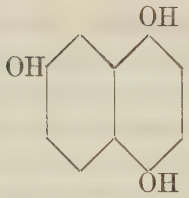
Obwohl für mich bis jetzt kein Grund vorliegt, das eine Schema dem anderen vorzuziehen, will ich mich, um Wiederholungen zu vermeiden, für die nachstehende Auseinandersetzung an das erste halten, indem ich stillschweigend voraussetzte, dass für alle zu besprechenden Verbindungen auch das zweite Schema zu Grunde gelegt werden kann. In diesem Sinne besitzt das α-Hydrojuglon die Formel (bei Anwendung der Naphtalinformel von Erlenmeyer):



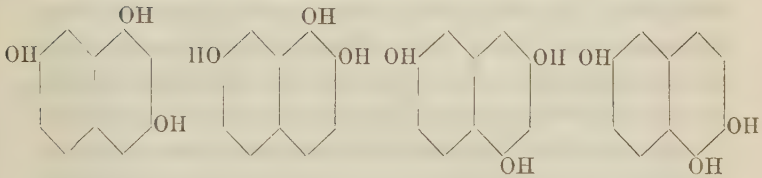
Ueberlegt man, in welcher Beziehung zu dem durch diese Formel ausgedrückten α-Hydrojuglon wohl das β-Hydrojuglon stehen mag, so ist zunächst zu betonen, dass hier eine Isomerie im eigentlichen Sinne und keine Polymerie vorliegt. Obwohl die Moleculargewichte durch die

[1]) Bernthsen und Semper äussern sich (Ber. D. Ch. Ges. XVIII. 211.) in genau demselben Sinne. Welche von beiden Formeln die richtige ist, suchen sie zu entscheiden, indem sie ermitteln, von welcher Oxyphtalsäure sich die von ihnen unter dem Namen Juglonsäure beschriebene Nitroverbindung ableitet.

Dampfdichte beider Verbindungen wegen ihrer Zersetzbarkeit in der Hitze nicht bestimmbar sind, müssen sie als gleich angenommen werden, weil 1. das β-Hydrojuglon als das flüchtigere und leichter schmelzbare nicht das Polymere der α-Verbindung sein kann, 2. auch nicht das Umgekehrte der Fall sein kann, denn die Formel $C_{10}H_8O_3$, welche für das α-Hydrojuglon als festgestellt betrachtet werden muss, ist nicht theilbar. Beide Verbindungen sind also im eigentlichen Sinne isomer. Eine andere Frage, ob das β-Hydrojuglon sich wie die α-Verbindung vom Naphtalin ableitet, kann ebenso entschieden beantwortet werden; streng genommen ist nämlich die Abstammung vom Naphtalin gerade für die β-Verbindung erwiesen, da ja sowohl das α-Hydrojuglon wie das Juglon beim Erhitzen mit Zinkstaub zunächst in β-Hydrojuglon übergeht. Worin ist nun aber die Isomerie bedingt? Wir sehen in beiden Verbindungen Naphtalin, welches durch drei Hydroxyle substituirt ist; es ist darum mehr als wahrscheinlich, dass die Isomerie durch die verschiedene Stellung eines der Hydroxyle in beiden Verbindungen verursacht wird. Das verschiedene Verhalten der Hydrojuglone gegen Oxydationsmittel gestattet das soeben Gesagte in noch engere Grenzen zu fassen. Da das α-Hydrojuglon im Stande ist, durch Oxydation ein echtes Chinon zu bilden, das β-Hydrojuglon aber nicht, so folgt daraus, dass das eine der in der Parastellung befindlichen Hydroxyle beim Uebergang der α- in die β-Verbindung seinen Ort gewechselt hat. Ein Blick auf das Constitutionsschema genügt aber, zu erkennen, dass dies (wenn die Wanderung an demselben Benzolkern stattfindet) in vierfach verschiedener Weise geschehen kann, den folgenden Schematen entsprechend:



α-Hydrojuglon,



β-Hydrojuglon.

Es ist noch nicht an der Zeit, die verschiedenen Möglichkeiten der Constitution des β-Hydrojuglons in Erörterung zu ziehen, da noch nicht einmal diejenige der α-Verbindung feststeht. Von den sehr zahlreichen Trioxynaphtalinen, welche die Theorie andeutet, ist erst ein einziges bekannt. Dies ist das Reductionsprodukt des Oxynaphtochinons, welches durch Oxydation des α-Naphtochinons entsteht. Da bei diesem sich alle 3 Hydroxyle in demselben Benzolkern befinden, so steht es mit den Verbindungen, von welchen hier die Rede ist, in gar keiner Beziehung.

Die Fälle, in denen durch blosses Erhitzen einer Verbindung der Uebergang in eine andere mit ihr isomere veranlasst wird, sind nicht mehr selten. Es braucht nur an den Uebergang der Maleïnsäure in die Fumarsäure, der Thiocyansäureäther in die Senföle, der Cyansäureäther in Isocyansäureäther, der Isonitrile in die Nitrile, an die Atomwanderungen von Alkylgruppen in aromatischen

Aminen erinnert zu werden. Bei den Phenolen ist ein solcher Fall jedoch noch niemals beobachtet worden. Das Entstehen des Resorcins aus den Disulfosäuren oder Dibromderivaten des Benzols beim Schmelzen mit Aetzkali bedeutet freilich einen Uebergang des als Spaltungsprodukt erwarteten Brenzcatechins oder Hydrochinons in Resorcin, aber der Process ist complicirt und lässt sich nicht vereinfachen; das Gleiche gilt von dem Uebergange der Salicylsäure in Paroxybenzoësäure und umgekehrt beim Erhitzen ihrer Salze, wobei Phenol als Zwischenprodukt angenommen wird. Die Verwandelung des α-Hydrojuglons in das β-Hydrojuglon durch Destillation ist aber eine directe, da jedes Zwischenprodukt ausgeschlossen zu sein scheint. Nicht das Gleiche darf von der Zurückverwandlung der β-Verbindung in die α-Verbindung behauptet werden; es ist möglich, dass diese unter dem specifischen Einflusse des Chlorwasserstoffs erfolgt, wobei ein chlorhaltiges sehr labiles Zwischenprodukt in Frage kommen kann. In wie einfacher Weise ein anscheinend wunderbarer Uebergang einer Verbindung in eine isomere bei der Annahme eines Zwischenproduktes sich aufklärt, dafür liegt auch in der Naphtalinreihe ein schönes Beispiel vor. Dies ist die zuerst von Zincke und Wahl [1]) beobachtete Umwandlung des Anilido-β-Naphtochinons in das Anilido-α-Naphtochinon beim Kochen mit Eisessig, und die lehrreiche Erklärung, welche von Liebermann [2]), dafür gegeben worden ist.

Es möge hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Bezeichnung β-Hydrojuglon im Gegensatz zur α-Verbindung keineswegs auf eine Analogie mit dem Reductionsprodukte des β-Naphtochinos hindeuten soll; eine solche scheint in der That nicht vorhanden; zwar

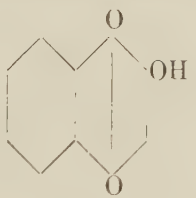
---

[1]) Th. Zinke. Ber. D. Ch. Ges. XIV. 1494.

[2]) C. Liebermann. Ber. D. Ch. Ges. XIV. 1664.

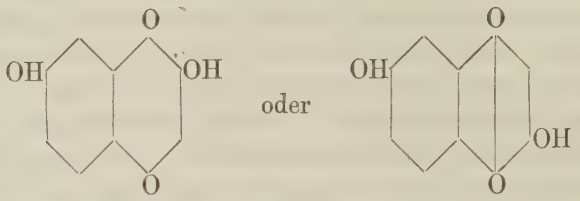
ist mit dem β-Naphtohydrochinon noch fast gar nicht gearbeitet worden, und es ist in der Literatur keine Angabe über die Wirkung von Oxydationsmitteln auf dasselbe zu finden, doch darf man wohl die Voraussetzung machen, dass die Verbinduug durch Oxydation in das β-Naphtochinon übergeht. Für das β-Hydrojuglon steht es jodoch fest, dass sich daraus kein Oxydationsprodukt bildet, welches dem β-Chinon des Naphtalins an die Seite gestellt werden könnte.[1])

Ebenso hypothetisch als die Constitution der Reductionsprodukte des Juglons erscheint diejenige des Oxyjuglons. Während das Naphtochinon nach der gebräuchlichen Anschauung als symmetrisch betrachtet wird, erscheint das Juglon infolge des darin befindlichen Hydroxyls unsymmetrisch; die beiden Atomgruppen, welche den Chinonsauerstoff enthalten, sind daher nicht mehr gleichwerthig; es fehlt bis jetzt vollkommen ein aus der Erfahrung gezogener Schluss, welcher dieser Gruppen ein neu eintretendes Sauerstoffatom sich nähern würde. Während man das Oxynaphtochinon durch das Schema



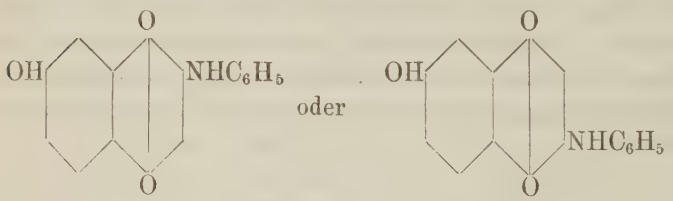
[1]) Da das α-Hydrojuglon mit dem α-Naphtohydrochinon die grösste Aehnlichkeit besitzt, so könnte man auf den Gedanken kommen, dass vielleicht auch dieses bei der Destillation sich zu einer isomeren Verbindung umlagert Dies ist jedoch nicht der Fall. Das α-Naphtohydrochinon, dessen Schmelzpunkt ich (entgegen den bisherigen Angaben 173° C. und 176° C.) bei 200°—202° C. gefunden habe, kann destillirt werden ohne dass eine isomere Verbindung entsteht. Ein kleiner Teil zersetzt sich dabei zu theerigen Produkten, die Hauptmenge findet sich jedoch im Destillate wieder.

ausdrücken darf, bleibt es zweifelhaft, ob das Oxyjuglon dem Schema



entspricht. Vielleicht sind beide Verbindungen existenzfähig. An entscheidende Versuche bezüglich der Constitution des Oxyjuglons wird jedoch erst zu denken sein, wenn diejenige des Juglons festgestellt ist.

Aus den angedeuteten Formeln des Oxyjuglons leiten sich leicht diejenigen seiner stickstoffhaltigen Derivate ab. Die Schemata für das Anilidojuglon sind beispielsweise



Schlussbetrachtung.

Das Juglon, um welches sich die übrigen in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Verbindungen gruppiren, ist das Beispiel für eine besondere Classe von Chinonen, die als Pflanzenstoffe in der Natur sicherlich weit verbreitet sind. Das Characteristische für diese Verbindungen ist ihre Phenolnatur, welche durch ein in ihrem Molecül enthaltenes Hydroxyl bedingt ist. Vor ganz kurzer Zeit habe ich zu gleicher Zeit mit Anschütz ein zweites Beispiel in der Pipitzahoïnsäure näher beschrieben.[1]) Dieser in der Wurzel mehrerer Arten der Compositengattung Perezia vorkommende interessante Stoff ist kein Abkömmling des Naphtalins, sondern des Benzols. Er hat jedoch soviel Eigenschaften mit dem Juglon gemein, dass man ihn recht wohl damit vergleichen kann. Wie das Juglon bildet er gelbe Krystalle, welche sich mit violetter Farbe in Alkali lösen; durch Reductionsmittel wird er in farbloses Hydroperezon übergeführt; er liefert eine Verbindung mit Hydroxylamin wie das Juglon, er giebt mit organischen Basen Substitutionsprodukte, welche denen des Juglons analog sind, endlich wird die Substanz durch einen Oxydationsvorgang in ein Oxychinon verwandelt, in welchem, wie im Oxyjuglon, zwei Hydroxyle angenommen werden müssen, während das ursprüngliche Chinon nur eins besitzt. Von bekannteren Pflanzenstoffen scheint hierher auch das Curcumin zu gehören; seine Phenolnatur wurde durch daraus erhaltene Acetylverbindungen[2]) festgestellt, und dass es ein Chinon ist, scheint aus seiner Reducirbarkeit zu einer farblosen Verbindung

[1]) F. Mylius. Ber. d. Ch. Ges. XVIII. 936.

[2]) C. Loring Jackson und A. E. Menke. Ber. d. D. Ch. Ges. XVII. 332. R.

hervorzugehen. Alizarin, Purpurin, Chrysophansäure, Gentisin u. a. schliessen sich hier an.

Die Chinone und alle ihre Verbindungen sind gefärbt (abgesehen von den Hydroverbindungen). Juglon und Pipitzahoïnsäure sind gelb, ihre Alkaliverbindungen violett, die Anilinverbindungen roth oder blau. Beide Pflanzenstoffe können daher zu den Farbstoffen gerechnet werden. Der eine wurde bisher als Bitterstoff oder indifferenter Stoff, der andere als Säure aufgeführt. Während das Juglon als Chromogen, nämlich als Hydrojuglon in der Pflanze vorhanden ist, scheint die Pipitzahoïnsäure als solche in der Pereziawurzel enthalten zu sein; ob auch im frischen Kraut, scheint mir bei ihrer leichten Reducirbarkeit zweifelhaft.

Für die chemische Classification der Pflanzenstoffe würde es vielleicht zweckmässig sein, wenn alle gelb gefärbten Stoffe in eine Gruppe vereinigt würden, denn es dürfte sich wohl im Laufe der Zeit herausstellen, dass sie alle in irgend einer Beziehung als Chinon aufgefasst werden können. Auch für die gelben Farbstoffe der Blüthen gilt dies; über ihre Natur hat man bis jetzt so gut wie gar keine Kenntnisse. Vielleicht ist man bei ihrem Studium glücklicher, wenn man den in den Pflanzen enthaltenen Phenolen mehr Aufmerksamkeit widmet als dies bisher geschehen ist, denn die Hypothese, dass die gelben Farbstoffe der Pflanze aus Phenolen entstehen, wird mit jeder Untersuchung auf diesem Gebiete wahrscheinlicher.